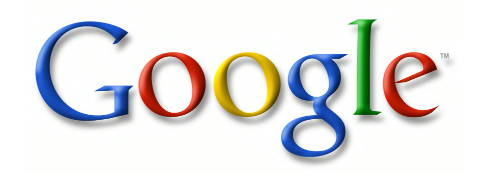
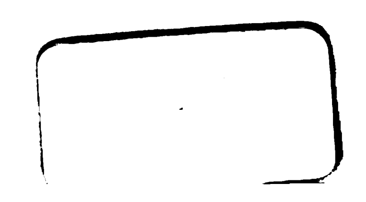



SEAL OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA
LET THERE BE LIGHT
1868





Jahres-Bericht

über

die Fortschritte

der

Chemie und Mineralogie;

von

Jacob Berzelius.

Eingereicht an die schwedische Akademie der Wissenschaften
den 31. März 1845.

Fünfundzwanzigster Jahrgang.

Tübingen,
Laupp'sche Buchhandlung.
1846.

Inhalt.

Unorganische Chemie.

*2

Mineralogie.

Organische Chemie.

Pflanzenchemie.

Thierchemie.

Göttingen,
gedruckt in der Dieterichschen Univ.-Buchdruckerei.

Unorganische Chemie.

Natur der Materie.

Ueber die Natur der Materie hat Faraday [*]) einige *Betrachtungen* mitgetheilt. Er erinnert daran, dass die so genannte Atom-Theorie, nach welcher man sich die Materie als aus untheilbaren Atomen bestehend vorstellt, die durch Kräfte in einer bestimmten Entfernung von einander zusammengehalten werden, ohne dass sie sich berühren, eine blosse Hypothese sei, nützlich und fast unentbehrlich wegen der Klarheit, welche unsere Ansichten durch die Anwendung dieser Vorstellung auf die chemische Phänomene erlangen, aber doch nur eine Hypothese, deren geringe Wahrscheinlichkeit er darzulegen sich bemüht. Der Einwurf *gegen die* Annehmbarkeit dieser Hypothese gründet sich auf Folgendes: die Atom-Theorie betrachtet die Materie als aus kleinen Partikeln bestehend, getrennt durch Zwischenräume von ungleicher Grösse. Was wir als eine feste Materie betrachten, besteht also aus kleinen festen Theilen, getrennt durch den Raum (the space), sie ist also

*) Lond. Edinb. and Dublin Philosophical Magaz. and Journ. of Science. XXIV, 136.

ein Zellgewebe von Raum, dessen Zellen durch die materiellen Atome erfüllt werden. Betrachten wir nun diese Materie im Verhältniss zu dem elektrischen Strom, so sehen wir, dass Gold, Silber, Kupfer und Eisen den elektrischen Strom mit grosser, aber unter sich ungleicher Leichtigkeit durchlassen; der Raum lässt also den elektrischen Strom durch sich hindurch, weil der Raum das einzige Continuum in der Materie ist und die Atome in seinen Zellen liegen. Wenden wir dann dasselbe auf ein Stück Gummilack an, so finden wir, dass der elektrische Strom nicht hindurch geht. Der Raum lässt also, aus denselben Gründen, den elektrischen Strom nicht durch sich. Wäre nun die atomistische Ansicht richtig, so müsste der Raum den elektrischen Strom in dem einen wie in dem anderen Falle durch sich hindurch lassen. Diese Ansicht kann sich also nicht behaupten, was man auch daraus erkennt, dass Kupfer, welches bei einem bestimmten Raume eine fast gleiche Anzahl von Atomen wie Eisen enthält, den elektrischen Strom $6\frac{1}{8}$ Mal besser leitet als Eisen.

Nach dem auf solche Weise bewirkten Umsturz der Hypothese von Atomen kommt Faraday noch auf andere Schwierigkeiten bei dieser Ansicht, z. B. dass auf einen gleichen Raum von Kalium und von geschmolzenem Kalihydrat oder geschmolzenem Salpeter in dem Hydrat fast $1\frac{1}{2}$ Mal so viele Atome Kalium und ausserdem ungefähr $4\frac{1}{2}$ Mal so viele Atome Sauerstoff und Wasserstoff (die letzteren doppelt) enthalten sind, und dass die Anzahl der Kalium-Atome in dem geschmolzenen Salpeter ungefähr gleich, aber die Anzahl der

Sauerstoff- und Stickstoffatome in dem Salpeter 7 Mal grösser ist, als die von Kalium in dem freien Metall.

Dass die Atom-Theorie eine Hypothese ist, kann nicht bestritten werden, aber sie ist ein Schlusssatz von unzähligen Thatsachen für die unseren Sinnen nicht direct darstellbare Ursache derselben. Ist dieser Schlusssatz unrichtig, so muss es eine andere Ursache geben, welche eben so befriedigend mit der Erfahrung zusammenhängt. Haben wir keine solche gefunden, so müssen wir bei der beharren, welche wir bereits haben. Der von dem elektrischen Strom entnommene Beweis ist in sich selbst nichts. Ehe irgend ein Schluss daraus gezogen werden kann, müssen wir wissen, worin der elektrische Strom besteht. Ist er ein unwägbares Fluidum, welches durch den Zwischenraum der Materie hindurchfliesst, oder ist er eine Auswechselung der entgegengesetzten + und — E zwischen materiellen Theilen, eine Auswechselung, welche auf Entfernung stattfinden kann und nicht der unmittelbaren Berührung bedarf? Dass das Erstere schwerlich bewiesen werden kann, ist leicht einzusehen; wenn aber das Letztere grössere Wahrscheinlichkeit für sich hat, so liegt ja offenbar das Verhältniss zu dem elektrischen Strom in der Natur der materiellen Atome, und der Gegenbeweis stimmt vollkommen mit der Ansicht überein, die er über den Haufen werfen sollte. Was im Uebrigen das Wunderbare in der Vorstellung betrifft, dass bei gleichem Raum in chemischen Verbindungen eine grössere Anzahl materieller Atome enthalten sei, als in den festen Grundstoffen, so vergessen viele von denen, welche

hierüber ihre Ansichten äussern, dass in den letzteren nur eine, und eine schwächere Kraft wirkt, nämlich die Zusammenhangskraft (Cohaesionskraft), während in den ersteren zunächst die Vereinigungskraft die Atome der ungleichen Grundstoffe vereinigt, wahrscheinlich ohne Abstand, und nachher die Zusammenhangskraft die zusammengesetzten Atome mit Abstand.

Einfache Körper.

Ueber die Natur der Grundstoffe als einfache Körper oder Elemente sind mehrere Speculationen mitgetheilt worden. Low *) hat in einer eignen Arbeit: An inquiry into the Nature of simple bodies of chemistry, zu zeigen gesucht, dass die Körper, welche wir einfache nennen, unmöglich die Elemente der Natur sein können; er betrachtet sie nur als unzersetzte, und mit Vortheil für seine Ansichten führt er z. B. die Aehnlichkeit zwischen Ammonium (NH^4) und den alkalischen Metallen, so wie die zwischen Cyan und den einfachen Salzbildern an. Bei den Betrachtungen darüber, welche von ihnen die Elemente für die übrigen sein können, findet er es wahrscheinlich, dass dies Kohlenstoff und Wasserstoff sein können, weil deren Atomgewichte die niedrigsten sind. Sauerstoff ist also $= H^2C$, Stickstoff $= H^2C^2$, Phosphor $= H^5C^2$, Schwefel $= H^4C^2$, Selen $= H^{15}C^4$, Tellur $= H^{16}C^8$, u. s. w. In ungefähr demselben Sinne äussert sich Wilson **) in Bezug auf Brown's, Knox's und Rigg's Versuche um zu beweisen, dass Stickstoff, Kohlenstoff und Kie-

*) Edinb. new phil. Journ. XXXVII, 107. Lond. and Edinb. Phil. Mag. XXIV, 296.

**) Das. p. 1.

sel zusammengesetzt seien. Ich gehe nicht weiter in die hierüber dargelegten Ansichten ein, deren Abenteuerlichkeit der Verfasser ausserdem selbst erkennt. Erst dann wenn einmal einer von den Körpern welche wir jetzt als Grundstoffe betrachten, entschieden und sicher in andere getheilt wird, ist die richtige Zeit da, diese Frage in eine ernstlichere Ueberlegung zu ziehen.

Wärme. Entwickelung derselben durch chemische Vereinigung.

Graham *) hat seine Versuche über die Wärme-Entwickelung durch chemische Vereinigung (Jahresb. 1845, S. 14) fortgesetzt und in dieser Untersuchung die Wärme-Entwickelung von Kali mit einigen Säuren bestimmt. Die Versuche wurden in derselben Art ausgeführt, welche im vorigen Jahresberichte mitgetheilt worden ist, und auch mit denselben Apparaten. Aber die Wasserquantität wurde nun von 1000 auf 1544 Gran vermehrt, und die angewandten Quantitäten von Kali und Säure auf diese Wassermenge entsprachen der Hälfte von dem Atomgewicht des Körpers in Granen; so z. B. ist das Atomgewicht der Salpetersäure = 667, und hiervon wurde die halbe Anzahl von Granen angewandt. Das Wasser wurde zwischen der Säure und dem Kali getheilt; beiden Flüssigkeiten wurde von der Vermischung einerlei Temperatur gegeben, und von dem Kali war stets ein geringer Ueberschuss abgewogen. Die Temperatur der Flüssigkeit wurde sogleich nach der Vermischung bestimmt.

Auf diese Weise ergab es sich, dass, wenn die Quantitäten von Kali, Säure und Wasser in der Rechnung verdoppelt wurden, um den ganzen

*) Lond. and Edinb. Phil. Mag. XXIV, 1.

Atomgewichten zu ensprechen, 1 Atom Kalihydrat mit folgenden wasserhaltigen Säuren eine Quantität Wärme entwickelt, welche hier in Fahrenheit'schen Graden gegeben ist:

Mit Schwefelsäure	11°,38 Fahr.	
„ vorher geschmolzenem $\dot{K}\ddot{S}^2$.	12°,38	
„ Salpetersäure	10°,50	
„ Salzsäure	10°,50	
„ Essigsäure	10°,34	
„ Oxalsäure	10°,48	
„ $\dot{K}\bar{\ddot{C}}^2$	12°,40	
„ $\dot{K}\bar{\dddot{C}}^4$	10°,40	für jedes der
„ $\dot{K}\ddot{C}^2$	6°,70	drei freien
„ $\frac{1}{2}$ Atom Arseniksäure . . .	9°,22	Oxalsäure-Atome.
„ $\frac{1}{2}$ Atom $\dot{K} + \ddot{\dddot{A}}s$.	8°,10	
„ 1 Atom Phosphorsäure . .	10°,00	
„ $\frac{1}{2}$ Atom Phosphorsäure . .	9°,00	
„ $\dot{K}\ddot{C}r^2$	8°,96	

Es ist hierbei bemerkenswerth, dass diese Anzahl von Thermometergraden einander so nahe kommen; sie stimmen im Uebrigen mit denen nach Andrew's Versuchen im Jahresberichte 1843, S. 22, angeführten überein; aber diese Säuren waren alle wasserhaltige, und da sich die Säure nach der Vermischung mit Wasser vermuthlich mit noch mehreren Wasseratomen vereinigt hat, deren Wärme-Entwickelung verschwand, ehe die zur Vermischung bestimmten Flüssigkeiten einerlei Temperatur annehmen konnten, so drücken diese Zahlen nur das empirische Versuchs-Resultat aus, worin noch Vieles fehlt, um einen Begriff über die relative Wärme-Entwickelung von wasserfreiem Kali mit wasserfreier

Säure geben zu können, und worin, wie auch Graham bemerkt, noch die Bestimmung der Veränderung in der specifischen Wärme mangelt, welche die Flüssigkeit durch die Vermischung erleidet.

Graham fand, dass das Resultat, wenn der Versuch bei ungleichen Temperaturen angestellt wurde, nicht ganz gleich ausfiel. Der Versuch mit Salpetersäure gab, bei 60° Fahr. angestellt, die oben angegebene Zahl, aber bei 40° wurde nur 10°,38 *erhalten*. Diese Verschiedenheit zeigte sich auch *bei* anderen Säuren. Bemerkenswerth *ist die grössere* Wärme-Entwickelung mit zweifach-schwefelsaurem und oxalsaurem Kali, die sich aber doch durch das Binden von Wasser erklärt.

Beim Vermischen solcher Salze, welche Doppelsalze bilden, wurde keine Wärme-Entwickelung bemerkt. Von Quecksilberchlorid und Chlorammonium entstand ein Bruch von 1 Grade, welcher wohl dem Binden von 1 Atom Wasser in Gestalt von Krystallwasser zugerechnet werden könnte. Krystallisirte schwefelsaure Thonerde und schwefelsaures Kali entwickeln keine Wärme, wenn sie zusammen aufgelöst werden und Alaun bilden.

Graham hat noch andere Versuche von Temperatur-Veränderungen hinzugefügt. So fand er z. B. bei der Bildung von arseniksaurem Kali in ihren 3 Sättigungsgraden von 1 Aequivalent Säure mit 1, 2 und 3 Atomen Kali, dass

	1 Aequivalent Arseniksäure	1 Aequivalent Phosphorsäure
mit 1 At. Kali	10°,20	10°,00
2 ,, Kali	8°,10	8°,08
3 ,, Kali	5°,88	7°,54

hervorbrachten.

Ein Atomgewicht Salpeter, berechnet nach den

vorhin angeführten Grundlagen, brachte bei 62° Fahr. eine Erniedrigung der Temperatur von 5°,72 und bei 46° von 5°,94 hervor, was ungefähr eine für jeden Grad, um welchen die Temperatur niedriger wurde, mit 0°,26 zunehmende Erniedrigung der Temperatur ausmacht.

Wenn in derselben Wasserquantität steigende Atomgewichte von Salpeter nach einander aufgelöst wurden, so erniedrigte sich die Temperatur für jedes hinzugefügte Atom in folgendem Verhältnisse:

durch das erste Atom . . . um 5°,72 Fahr.
„ „ zweite Atom . . „ 5°,28
„ „ dritte Atom . . . „ 4°,94
„ „ vierte Atom . . . „ 4°,60
„ „ fünfte Atom . . . „ 4°,28
„ „ sechste Atom . . „ 3°,82

Daraus folgt also, dass der Wärme-Verlust grösser wird, wenn sich die Wasserquantität vergrössert. Hiermit übereinstimmend fand er auch, dass sich, wenn die nun fast gesättigte Lösung mit noch 1544 Gran Wasser von gleicher Temperatur vermischt wurde, der Wärmegrad des Gemisches um 1°,28, und, wenn noch eine ähnliche Quantität Wasser zugesetzt wurde, um 0,38 erniedrigte.

Salpetersaures Ammoniumoxyd erniedrigte die Temperatur unter ähnlichen Verhältnissen, aber auf die angegebene Wasserquantität zu 2 Atomgewichten jedes Mal angewandt.

Das erste und zweite . . um 8°,34
3 „ 4 . . „ 7°,52
5 „ 6 . . „ 6°,85
7 „ 8 . . „ 6°,28
9 „ 10 . . „ 5°,85
11 „ 12 . . „ 5°,47

13 und 14 . . um 5°,16
15 „ 16 . . „ 4°,92
17 „ 18 . . „ 4°,62
19 „ 20 . . „ 4°,35
21 „ 22 . . „ 4°,13
23 „ 24 . . „ 4°,03
25 „ 26 . . „ 3°,67
27 „ 28 . . „ 3°,56
29 „ 30 . . „ 3°,33
31 „ 32 . . „ 3°,23
33 „ 34 . . „ 3°,13
35 „ 36 . . „ 2°,95.

Auch diese Lösung erniedrigte die Temperatur durch erneuerte Verdünnungen mit Wasser von gleicher Temperatur.

Er fand ferner bestätigt, was wir lange vorher wussten, dass ein Gemenge von Säure mit dem Lösungswasser die Temperatur noch mehr als Wasser allein erniedrigt. Dagegen trägt Salzsäure wenig bemerkbar zur Erniedrigung der Temperatur beim Auflösen der alkalischen Chlorüre bei.

Wasserfreies essigsaures und kohlensaures Kali erhöhten die Temperatur um 2°,45 bis 2°,46.

Fatiscirte Oxalsäure erniedrigte die Temperatur um 1°,00; durch krystallisirte Oxalsäure wurde sie um 3°,05 erniedrigt. Die erstere hatte also Wärme entwickelt, welche die Temperatur der Lösung um 2°,05 erhöhte.

Neutrales oxalsaures Kali mit Krystallwasser, $\dot{K}\bar{C} + \dot{H}$ senkte die Temperatur um 2°,66. Wasserfreies um 1°,58. Die Vereinigung mit Krystallwasser hatte also die Temperatur um 1°,08 erhöht, was fast genau die Hälfte von dem ist, was

sich entwickelte, wenn $\dot{H}\ddot{C}$ aufgelöst wurde und in $\dot{H}^3\ddot{C}$ überging, so dass die Wärme beim Binden von 1 Atom Wasser in beiden Fällen ungefähr gleich ist. Beim Auflösen von oxalsaurem Kali in Wasser, welches Oxalsäure enthielt, wurde nicht bemerkbar weniger Wärme absorbirt, als in reinem Wasser, so dass die Vereinigung des neutralen Salzes mit Säure zu Bioxalat nicht mit Wärme-Entwickelung begleitet zu sein scheint.

Folgende Verbindungen scheinen bei ihrer Lösung in Wasser Wärme in unter sich bestimmten Verhältnissen gebunden zu haben:

		erniedrigte die Temperatur um	Verhältniss.
Krystallisirtes	$\dot{K}\ddot{C}$	2°,66	6
„	$\dot{H}\ddot{C}$	3°,05	7
„	$\dot{K}\ddot{C}^2$	6°,60	15
„	$\dot{K}\ddot{C}^4$	10°,93	25

Als Nachtrag zu seinen in den Jahresberichten 1843, S. 22 und 1845, S. 22, angeführten Versuchen gibt Andrews *) an, dass „die Entwickelung von Wärme bei der Reduction irgend eines Metalls aus neutralen Auflösungen durch ein und dasselbe andere Metall stets gleich sei." Er bemerkt jedoch, „dass die Wärme-Entwickelung, wenn eine Veränderung bei irgend einem Metall stattfinde, dadurch verändert werde." Am meisten von allen trägt der elektrische Strom zu einer grösseren Wärme-Entwickelung bei, welcher durch die Berührung zwischen dem gefällten und dem fällenden Metall entsteht. Aber dies kann durch

*) Lond. and Edinb. Phil. Mag. XXV, 93.

richtige Vorkehrungen grösstentheils so vermieden werden, dass der Fehler nicht bemerkbar wird.

Abria *) hat die Wärme-Entwickelung beim Vermischen der Schwefelsäure mit einer verschiedenen Anzahl von Wasseratomen einer neuen Untersuchung unterworfen, welche mit vieler Genauigkeit und Sorgfalt ausgeführt worden zu sein scheint, aber deren nähere Einzelheiten hier zu beschreiben zu weitläufig werden würde. Ich habe in den vorhergehenden Jahresberichten die Resultate der Versuche von Hess und von Graham über diesen Gegenstand mitgetheilt, und ich will hier deren Schlussresultate mit denen von Abria in Rücksicht auf die relative Wärmequantität zusammenstellen.

	Hess.	Graham.	Abria.
Das erste Wasseratom, welches sich mit 1 Atom wasserfreier Säure vereinigt entwickelt	8	—	1
Das zweite Wasseratom . .	2	2	1/5
„ dritte „ . .	1	2/5	1/6
„ vierte „ . .	1	—	1/12
„ fünfte „ . .	1	4/5	1/16
„ sechste „ . .	1	—	1/24

Es versteht sich, dass die hier ausgesetzten Zahlen nur das Verhältniss zu der nächstfolgenden, nicht aber absolute Quantitäten ausdrücken, so dass 8 in der ersten Reihe und 1 in der letzten nicht bedeutet, dass Hess die Wärme-Entwickelung 8 Mal grösser als Abria gefunden hätte. Aber er hat doch gefunden, dass das erste Atom Wasser, welches sich mit 1 Atom wasserfreier

*) Ann. de Ch. et de Phys. XII, 167.

Schwefelsäure vereinigt, 4 Mal so viel Wärme entwickelt, wie das nachher hinzukommende zweite, während dagegen **Abria** das Verhältniss = 3 : 1 gefunden hat.

Folgende Uebersicht weist die Uebereinstimmung zwischen den directen und den berechneten Resultaten von **Abria's** Versuchen aus:

1 Gramm Schwefelsäure, $\dot{H}\dddot{S}$, mit	Relative Grösse der Wärme-Entwickelung bei der Vereinigung		
	Gefunden	Berechnet	Unterschied.
1 Atom Wasser	64,25	64,25	—
2 „ „	94,69	96,37	1/57
3 „ „	113,06	112,34	1/156
4 „ „	124,43	124,36	1/1776
5 „ „	131,66	132,36	1/188

welche Unterschiede sämmtlich nur als unvermeidliche Beobachtungsfehler angesehen werden können.

Thermometer für niedrige Wärmegrade. **Pleischl's** Kryometer.

Pleischl *) hat die Anwendung des Schwefelkohlenstoffs zu Thermometern, mit denen hohe Grade von Kälte gemessen werden sollen, vorgeschlagen, anstatt des Alkohols, welcher bei —100° dick und zähe wird. Er vermischt den Schwefelkohlenstoff mit sehr wenig Jod, wodurch er eine violette Farbe bekommt und dann leichter sichtbar wird in dem Thermometerrohr. Ein solches Thermometer nennt er Kryometer (von χρυος, Kälte), und er hat gefunden, dass die Ausdehnung und Zusammenziehung des Schwefelkohlenstoffs durch ungleiche Temperaturen denen des Quecksilbers so nahe kommen, dass die beobachteten geringen Abweichungen in die Grenzen der Beobachtungsfehler fallen. Der Schwefelkohlenstoff erstarrt weder in niedriger Temperatur, noch

*) Poggend. Ann. LXIII, 115.

verdickt er sich darin, und man kann also mit diesem Instrument direct die hohen Kältegrade messen, welche durch feste Kohlensäure und reinem wasserfreien Aether bewirkt werden.

Das Leidenfrost'sche Phänomen.

Boutigny *) hat den Schluss seiner Untersuchungen über das Leidenfrost'sche Phänomen mitgetheilt, von denen der Anfang im vorhergehenden Jahresberichte, S. 25, angeführt wurde. Er sucht hier mit einer Menge interessanter und sprechender Versuche darzulegen, dass die Explosionen von Dampfkesseln, welche häufig stattfinden, nachdem bei einer befürchteten Ueberhitzung des Dampfkessels das Ventil geöffnet worden ist, davon herrühren, dass das Wasser bei + 171° seine Berührung mit dem Kessel verliert und in den sogenannten sphäroidischen Zustand übergeht, wobei die Pression des Dampfs abnimmt. Ist aber dann das Ventil geöffnet worden, so senkt sich die Temperatur bald auf + 142° oder die Temperatur, in welcher die Berührung erfolgt, wo sich dann in demselben Augenblick eine solche Masse von Wassergas bildet, dass der Kessel gesprengt wird. Von den vielen Versuchen, welche er zur Unterstützung dieser Ansicht angestellt hat, mag der folgende angeführt werden.

Man verfertigt sich aus einem Metall, z. B. aus Eisen, einen kleinen birnförmigen Kessel, erhitzt ihn über einer Spirituslampe bis fast zum Glühen, tropft einige Grammen Wasser hinein und verschliesst ihn mit einem passenden Stöpsel, durch welchen ein an beiden Enden offenes feines

*) Ann. de Ch. et de Phys. XI, 16.

Glasrohr geht. Aus diesem Rohr tritt nun eine geringe Quantität Wasserdampf aus, aber löscht man dann die Lampe aus, so wird der Dampf bald darauf mit Gewalt herausgetrieben und kurze Zeit nachher der Stöpsel mit einem starken Knall herausgeworfen. Hat man den Apparat so eingerichtet, dass ein wenig Wasser hineingetropft werden kann, welches die Abkühlung rascher bewirkt, so geschieht dies um so viel schneller.

Tension des Wassergases.

Magnus *) hat die Tension des Wassers von — 6°,61 bis + 104°,68 untersucht. Diese vortreffliche Untersuchung fällt ganz in das Bereich der Physik, gleichwohl erlaube ich mir, hier die nach den Versuchen berechneten Spannkräfte für die Temperaturen, welche in dem Luftkreise vorkommen, auszuziehen, weil sie bei hygrometrischen Beobachtungen anwendbar sind.

Temperatur.	Spannkräfte in Millimetern.	Temperatur.	Spannkräfte.	Temperatur.	Spannkräfte.	Temperatur.	Spannkräfte.
— 20°	0,916	— 6°	2,886	+ 8°	7,967	+ 22°	19,675
19°	0,999	5°	3,115	9°	8,925	23°	20,909
18°	1,089	4°	3,361	10°	9,126	24°	22,212
17°	1,186	3°	3,624	11°	9,751	25°	23,582
16°	1,290	2°	3,905	12°	10,421	26°	25,026
15°	1,403	1°	4,205	13°	11,130	27°	26.547
14°	1,525	0°	4,525	14°	11,882	28°	28,148
13°	1,655	+ 1°	4,867	15°	12,677	29°	29,832
12°	1,796	2°	5,231	16°	13,519	30°	31,602
11°	1,947	3°	5,619	17°	14,409	31°	33,464
10°	2,109	4°	5,032	18°	15,351	32°	34,419
9°	2,284	5°	6,471	19°	16,345	33°	37,473
8°	2,471	6	6,939	20°	17,396	34°	39,630
7°	2,671	7	7,436	21°	18,505	35°	41,893

*) Poggend. Ann. LXI, 222.

Aehnliche Versuche sind auch von Regnault *) angestellt worden. Seine Zahlen kommen den vorhergehenden nahe, aber sie stimmen nicht völlig damit überein.

Elektricität. Elektrische Aequivalente.

E. Becquerel **) hat durch sehr schöne Versuche die Faraday'sche Entdeckung bestätigt, dass derselbe elektrische Strom, welcher durch mehrere Körper der Reihe nach hindurchgeht und diese zersetzt, in allen entsprechende Aequivalente von einander trennt. Faraday's Angabe, dass auf diese Weise nur solche binäre Körper *direct* zersetzt werden können, welche aus 1 Atom von *jedem* Element bestehen, hat er nicht bestätigt gefunden. Der elektrische Strom, welcher 1 Aequivalent Wasser in O und in 2H zersetzt, zersetzt Kupferchlorid in 2Cl und in Cu, und Kupferchlorür in 2Cl und in 2 Cu. Die Doppelatome spielen dabei dieselbe Rolle, wie das eine Atom. Das Wasserstoffsuperoxyd wird in 2O und in 2H zersetzt, die also das Aequivalent desselben ausmachen. Solche Chloride, die aus 2 Atomen Radical und 3 Aequivalenten Chlor bestehen, werden, wenn der Strom stark ist, in 1 Aequivalent Chlor und in 2R€l zersetzt. Ist er stärker, so wird auch das letztere zersetzt, aber das Quantitative wird dann schwieriger zu beobachten. Sauerstoffsalze werden auf gleiche Weise, wie Haloidsalze zersetzt, wenn die Säure und der Sauerstoff der Base als 1 Aequivalent von einem einfachen Salzbilder betrachtet werden.

*) Comptes rend. T. XVIII, 537.
**) Ann. de Ch. et de Phys. XI, 162. 257.

Inzwischen bleibt hier noch sehr Viel zu untersuchen übrig, ehe specielle Gesetze aufgestellt werden können. So fand Becquerel z. B., dass eine warme Lösung von $\dot{P}b^2\ddot{N}$ zwei Atome, und $\dot{P}b^7\ddot{N}^2$ drei Atome Blei auf jedes Atom Säure gab. Die basischen Bleisalze der Essigsäure dagegen geben bei jedem Ueberschuss an Base nur 1 Atom Blei. Weiter unten werden wir fernere Beweise sehen, dass die so lange vernachlässigte Elektrolyse in kurzer Zeit allgemeiner angewandt werden muss, wodurch dann wohl eine hinreichende Erfahrung gewonnen werden wird, um klarer einzusehen, was jetzt noch nicht deutlich verstanden wird, und um die bei der jetzigen beschränkten Erfahrung zu früh gezogenen Schlüsse welche die Gesetze für diese Zersetzungen betreffen, zu berichtigen.

Daniell*) hat in Gesellschaft mit Miller seine Versuche über denselben Gegenstand fortgesetzt, welche zu einem ähnlichen Resultat führen. So fanden sie z. B., dass Kaliumeisencyanür so getheilt wird, dass sich Eisenoxydul am negativen und Kaliumeisencyanid am positiven Leiter absetzt. Aus den verschiedenen Modificationen der Phosphorsäure erhielten sie nach dem Sättigen mit Alkali die Phosphorsäure am + Leiter in unveränderter Modification. Aus arsenigsaurem Alkali wurde Sauerstoffgas am + Leiter abgeschieden, zum — Leiter ging Alkali und Arsenik fiel überall in der Flüssigkeit nieder (vermuthlich jedoch als braunes, festes Arsenikwasserstoff), aber es wurde kein Wasserstoffgas entwickelt. In Betreff

*) Lond. and Ed. Phil. Mag. XXV, 175. 246.

der näheren Einzelheiten muss ich auf die Abhandlung verweisen.

Connel*) hat neue Versuche angestellt zur Darlegung der Richtigkeit seiner schon lange vertheidigten Ansicht, dass das Reductions-Phänomen in der Elektrolyse eine Folge der Zersetzung des Wassers und der reducirenden Kraft des Wasserstoffs in Statu nascenti sei. Es ist sonderbar, dass man, wenn man findet, dass Kalium durch einen sehr geringen elektrischen Strom reducirt werden kann, wenn Quecksilber der negative Leiter ist, nicht auch sogleich einsieht, dass die EE, wenn dadurch direct dieses Metall reducirt werden kann, auch wohl Oxyde von einer weniger festen Zusammensetzung reduciren können.

Hydroelektrische Säule mit reinem Wasser

Gassiot**) hat einen hydroelektrischen Apparat zusammengesetzt, worin die Flüssigkeit reines destillirtes Wasser ist. Er besteht aus 3520 Paaren, welche von Zink und Kupfercylindern ausgemacht werden, und wovon jedes Paar in sein Glasgefäss gestellt ist, welches ausserdem mit Lackfirniss wohl überzogen und auf einer nicht leitenden Unterlage von ebenfalls gefirnisstem Glas ruht. Er ist auf 40 Börten von Eichenholz aufgestellt, welche ebenfalls stark lakirt sind, und wovon jedes 80 Paar trägt. Jedes Bort steht auf einer lakirten Platte von Spiegelglas. Alles dieses bezweckt die vollkommene Isolirung des elektrischen Apparats.

Reines Wasser ist fast genau ein Nichtleiter

*) Lond. and Ed. Phil. Mag. XXIV, 161.

**) Das. XXIV, 460.

für die Elektricität, in Folge dessen dieser Apparat in dieselbe Klasse gehört, wie die trocknen Säulen, und dadurch bekommt er eine bedeutende elektrische Tension an den Polenden, welche nach völliger Entladung eine gewisse Zeit bedürfen, um sich wieder zu erhöhen.

Gassiot gibt darüber an, dass jedes besondere Paar für sich eine elektrische Tension besitzt, die von einem guten Elektrometer angegeben wird, und dass diese Tension bei einer so grossen Anzahl von zusammengestellten Paaren so hoch steigt, dass die Entladung mit einem Funken geschieht, in sichtbarer Entfernung zwischen den Polenden. Diese Tension ist unabhängig von jeder Art bemerkbarer chemischer oder dynamischer Wirkung. Werden die Polenden bis auf einem bestimmten geringen Abstand einander genähert, so dass die Entladung mit Funken geschehen kann, welche auf einander folgen, und hat man einen elektromagnetischen Multiplicator in der Leitung angebracht, so weicht die Magnetnadel darin für jeden Funken ab. Die chemischen zersetzenden Wirkungen bei der Entladung dieser Säule durch Lösungen sind sehr schwach, aber im Uebrigen denen gewöhnlicher hydroelektrischer Ströme völlig gleich.

Lichtentwickelung bei der elektrischen Entladung.

Ueber die Licht-Entwickelung bei der Entladung zwischen den Kohlenspitzen der Bunsenschen Säulen sind von Fizeau und Foucault *) interessante Untersuchungen angestellt worden. Wiewohl diese in das Bereich der eigentlichen Physik gehören, so will ich doch einige Resul-

*) Ann. de Ch. et de Phys. XI, 370.

ste anführen, ohne in eine Prüfung des photometrischen Verfahrens einzugehen.

46	Bunsen'sche Paare gaben eine Lichtentwickelung, deren relative Stärke zu der der folgenden sie ausdrücken mit .	235.
80	ähnliche Paare gaben	238.
138	gleich grosse Paare, verbunden mit 46 Paaren von dreidoppelter Oberfläche gaben	385

Das Licht von der Knallgasflamme auf einen Cylinder von Kalk verhielt sich in der Stärke zum Sonnenlicht, wie 6,85 zu 1000, oder = 1 : 146

von 46 Bunsen'schen Paaren = 1 : 56

von 46 Paaren mit dreidoppelter Oberfläche . . . . . . = 1 : 34,46.

Das Licht wurde zwischen Cylindern entwickelt, verfertigt aus Coaks auf dieselbe Weise wie die Kohlencylinder für den Bunsen'schen Apparat. Man kann nicht den Versuch in Glas anstellen, weil Kohlentheile abgestossen werden, die sich an dem Glase befestigen und dieses trübe machen. Er muss in offener Luft angestellt werden. Holzkohle verbrennt dabei zu rasch. Fortwährend springen Kohlentheile von dem + Pole nach dem — Pole über, und die an diesen abgesetzten haben die Farbe und Eigenschaften des Graphits. Zwischen Metallkegeln erhält man denselben Lichtbogen, aber stets gefärbt, selbst zwischen Platin. Ist der + Pol Silber und der — Kohle, so destillirt Silber nach der letzteren über, und nachher kann der Abstand verlängert werden, ohne dass der Lichtbogen unterbrochen wird, welcher unaussprechlich schön und beständig ist. Wird dem Strom die entgegengesetzte Richtung

gegeben, so dass das Silber negativ wird, so bekommt man zwar anfangs den Bogen, aber bald darauf schmilzt das Silber und dann wird der Lichtbogen unterbrochen. Nachher ist es schwierig, ihn durch Näherung der Leiter in den Gang zu bringen, und der dann entstehende Bogen vibrirt mit einem eigenthümlichen Laut. Wenn Wasser mit einem Apparate von 80 Paaren und feinen Platindrähten zersetzt wurde, so erhitzten sich die Drähte ohne rothglühend zu werden, aber die Gase, welche sich auf ihnen entwickelten und sie umgaben, wurden leuchtend.

Bunsen *) gibt an, dass der Bogen zwischen Kupferkegeln blau ist, und dass er, wenn man ihn mittelst eines Tubus durch ein Prisma betrachtet, die Frauenhofer'schen Linien auf eine prachtvolle Weise zeigt. Bei Anwendung anderer Metalle zeigen sich diese Linien sehr verschieden, in einer bewunderungswürdigen Mannigfaltigkeit. Das mittelst einer Camera obscura auf eine weisse Wand projicirte Bild des Bogens gestattet die genaueste Beobachtung dessen, was in diesem Fall vorgeht. Die Oberfläche der Kohle siedet, vermuthlich von geschmolzener Asche. Während der negative Pol allmälig durch überspringende Kohlentheile regelmässig anwächst, wird nur dann und wann eine grössere Kohlenmasse von der negativen zu der positiven Kohlenspitze zurückgeschleudert. — Diesen Rückgang der Kohle vom — zum + Leiter hat auch Zantedeschi **) beobachtet. Auch Casselmann ***) hat die Phä-

*) Öfversigt af K. V. Akad. Förhandl. 1844. p. 144.

**) Am angef. O.

***) Poggend. Ann. LXIII, 283.

nomene beschrieben, welche in den angeführten Lichtbogen stattfinden.

Gase. Trocknen derselben.

Ueber die Möglichkeit des völligen Trocknens der Gase sind von Favre *) Versuche angestellt worden. Er hat gefunden, dass die nach der von Dumas eingeführten Weise über concentrirte Schwefelsäure oder über geschmolzenes Kalihydrat geleiteten Gase kein Wassergas enthalten, welches durch Vermehrung des Gewichts der in einem Rohr enthaltenen wasserfreien Phosphorsäure entdeckt werden könnte. Mit Chlorcalcium hat er keine Versuche angestellt.

Condensation derselben.

Natterer **) hat die Erfindung gemacht, dass man den Kolben einer gewöhnlichen Windbüchse ohne Gefahr zur Condensirung von Gasen anwenden kann, weil er aus Eisen geschmiedet und darauf berechnet worden ist, einen höheren Druck von Innen aushalten zu können, als bei diesen Versuchen erforderlich wird. Bei + 25° wurde Kohlensäure zu einem Liquidum mit einem Druck von 50 bis 60 Atmosphären condensirt. Wenn der Kolben in Eis eingesetzt wurde, so geschah dies bei 36 Atmosphären. Die flüssige Kohlensäure nimmt nach Natterer $^1/_{400}$ vom Volum des Gases ein, und sie lässt sich dann leicht herauslassen zum Erstarren in Gestalt von Schnee. Durch 4000 Stösse mit der Druckpumpe, welche so gestellt worden war, dass sie bei jedem Pumpenzuge Kohlensäuregas einsog, wurde $\frac{1}{4}$ Liter flüssiger Kohlensäure erhalten. Wenn man das Kohlensäuregas aus kohlensaurem Natron

*) Ann. de Ch. et de Phys. XII. 223.

**) Poggend. Ann. LXII, 132. L'Instit. 569. p. 391.

mit Schwefelsäure bereitet, was am bequemsten, aber nicht am wohlfeilsten ist, so belaufen sich dennoch die Kosten von so vieler flüssiger Kohlensäure, dass man damit 10 bis 15 Pfund Quecksilber zum Erstarren bringen kann, nicht auf mehr als auf ½ Conv. Thaler. Kohlenoxydgas wird nicht bei 150 Atmosphären Druck condensirt. Der Mechanicus Edw. Kraft in Wien verfertigt diese Condensations-Apparate für 140 Gulden Conv. M. Auf diese Weise hat er durch einen ähnlichen Druck auch Stickoxydul (s. weiter unten diesen Artikel) condensirt.

Faraday*) hat in dieser Beziehung ausführlichere Versuche angestellt. Er hat gleichzeitig Compression und den hohen Kältegrad angewandt, welcher durch ein Gemisch von Aether und fester Kohlensäure unter dem Recipienten der Luftpumpe hervorgebracht wird. Die Resultate dieser Versuche, welche später noch beschrieben werden sollen, sind folgende:

Elaylgas (ölbildendes Gas) condensirt sich zu einem klaren farblosen Liquidum, welches nicht erstarrt, und welches Oele, Harze und bituminöse Stoffe auflöst.

Reine Jodwasserstoffsäure wird zuerst flüssig und darauf erstarrt sie zu einer klaren, farblosen, durchsichtigen Masse, welche Risse bekommt und wie Eis aussieht.

Bromwasserstoffsäure wird ebenfalls fest, farblos und durchsichtig.

Chlorwasserstoffsäure wird schon durch einen

---

*) Chemical Gazette, No 55, p. 56.

Atmosphären - Druck flüssig, aber sie kann nicht zum Erstarren gebracht werden.

Kieselsuperfluorid wird bei dem höchsten Kältegrade flüssig. Das flüssige Superfluorid ist wasserklar und leichtflüssig wie Aether. Einmal condensirt hat es nachher eine Tension von nur 9 Atmosphären.

Borsuperfluorid und *Phosphorwasserstoff* geben keine Merkmahle von Condensation.

Wasserstoffsulfid wird fest und bildet dann eine *krystallinische*, farblose, durchsichtige, dem *Campher oder* salpetersauren Ammoniumoxyd ähnlich aussehende Masse.

Die *Kohlensäure* erstarrt so vollkommen farblos und durchsichtig, dass das Rohr wie leer aussieht. In diesem Zustande übt die Säure eine Pression von 6 Atmosphären aus.

Chloroxyd schiesst in orangerothen, spröden Krystallen an.

Stickoxydul erstarrt durchsichtig und krystallinisch, und übt in diesem Zustande nicht völlig einen Atmosphären-Druck aus. In flüssiger Form, so wie es durch blosse Pression erhalten wird, *verdunstet* es rasch, aber es kühlt sich dadurch so *sehr* ab, dass es erstarrt, wiewohl es sich dabei weit unter die Temperatur erkältet, welche feste Kohlensäure und Aether hervorbringen. Setzt man das offene Rohr, welches flüssiges Stickoxydul enthält, in dieses Gemenge, so geräth das Stickoxydul sogleich in heftiges Sieden. Faraday beabsichtigt daher die Kälte, welche flüssiges Stickoxydul hervorbringt, zugleich mit starkem Druck auf Sauerstoffgas, Wasserstoffgas und Stickgas anzuwenden.

Ammoniakgas wird erst flüssig und darauf erstarrt es zu weissen Krystallen, welche schwerer als das Liquidum sind, in der Luft schwach riechen und eine geringe Tension haben.

Arsenikwasserstoff und *Stickoxyd* haben sich noch nicht condensiren lassen.

Alkohol, *Terpenthinöl*, *Camphén* und *Kautschén* verdicken sich, aber sie erstarren nicht.

Zusammenhang zwischen der chemischen Constitution der Körper und dem specifischen Gewicht und Siedepunkt derselben.

H. Kopp *) hat einen höchst wichtigen Versuch mitgetheilt, um den Zusammenhang zwischen der chemischen Constitution verschiedener flüssiger Körper und einiger ihrer physischen Eigenschaften, insbesondere dem specifischen Gewicht und dem Siedepunkte, nachzuweisen. Schon in mehreren der vorhergehenden Jahresb., besonders 1844, S. 1, habe ich Versuche von ihm über diesen Gegenstand mitgetheilt, die nun in dieser Abhandlung noch weiter entwickelt worden sind, wiewohl er selbst das Ganze nur als einen Anfang in diesem Gebiete der Forschung betrachtet, dessen Ergründung aber, wie sich wohl voraussagen lässt, durch Geduld und Ausdauer glücken wird. Indem ich die Resultate, welche hier grösstentheils aus den Versuchen Anderer über die specifischen Gewichte und Siedepunkte gesammelt worden sind, und deren Abweichungen von dem Resultate des Princips, welches er gesucht und angewandt hat, mit den variirenden Resultaten vergleiche, welche die Versuche über die bestimmten Proportionen im Anfange der Forschung nach diesen darboten, wo Berechnungen nach den für jene Zeit guten Analysen verschiedener Chemiker gemacht wurden,

*) Ann. der Ch. u. Pharm. L, 71.

so zeigt sich eine grosse Aehnlichkeit in der Unsicherheit, in wie weit der angewandte Grundsatz durch die empirischen Angaben unterstützt wird, und dennoch sind die chemischen Proportionen jetzt zur völligen Gewissheit gebracht. Auf dem Wege, welchen Kopp eingeschlagen hat, und welcher der des echten und wahrhaften Naturforschers ist, kann es nicht fehlschlagen, dass auch dasselbe mit seiner Untersuchung stattfinden wird, wenn er einmal dahin gekommen sein wird, selbst die Reinheit und die physikalischen Eigenschaften derjenigen Körper zu bestimmen, welche den Beweis für den Grundsatz abgeben sollen. Erst auf diese Weise wird es möglich werden zu bestimmen, ob die Abweichungen Beobachtungsfehler sind, oder ob sie gegen die Richtigkeit des Grundgesetzes streiten.

Ohne in die Einzelheiten dieser Untersuchung eingehen zu können, was für meinen Jahresbericht zu weitläufig werden würde, werde ich hier nur den Hauptsinn daraus auffassen.

Aethyloxyd $= C^4H^{10}O$ und Methyloxyd $= C^2H^6O$ unterscheiden sich im specifischen Volum mit 2,34, um welches das des ersteren grösser ist als das des letzteren. In der Zusammensetzung unterscheiden sie sich durch C^2H^4, welches in dem ersteren mehr als in dem letzteren enthalten ist. Danach will es scheinen, als wäre 2,34 das specifische Volum von C^2H^4 in flüssiger Form. Aber dann mussten auch C, H und O in diesen flüssigen Verbindungen ebenfalls ein constantes specifisches Volum haben, welches, wenn es für jeden derselben gefunden werden könnte, ein neues Licht über deren relative Verhältnisse ver-

breiten würde. Da sich das specifische Volum mit der Temperatur verändern muss, es aber nicht entschieden ist, dass es in allen diesen Verbindungen durch die Temperatur gleich afficirt wird, weil ihre Ausdehnung durch eine gleiche Anzahl von Graden nicht gleich ist, so muss es doch ein Temperatur-Verhältniss geben, worin das specifische Volum eines jeden Grundstoffs in ihnen gleich ist, und es muss dieses sich eine gleiche Anzahl von Graden unter dem Siedepunkte der Verbindung finden; d. h. bei dem Siedepunkte muss es bei allen gleich sein und darauf gleichförmig für jeden Grad abnehmen, um welchen sich die Temperatur darunter erniedrigt.

Dieses specifische Volum der angeführten Grundstoffe in diesen flüssigen Verbindungen hat sich nicht direkt auffinden lassen. Aber durch Vergleichungen glaubt Kopp mit einiger Zuverlässigkeit beobachtet zu haben, dass sich das specifische Volum nicht bemerkbar verändert, wenn 1 Aequivalent Wasserstoff gegen 1 Atom Sauerstoff ausgewechselt wird. Wasserhaltige Essigsäure $C^4H^8O^4$, z. B. hat 104° unter ihrem Siedepunkt dasseslbe specifische Volum wie Alkohol, $C^4H^{12}O^2$, 104° unter seinem Siedepunkte, ungeachtet der letztere auf 2 Atome Sauerstoff weniger 2 Aequivalente Wasserstoff mehr enthält. Dasselbe Verhalten zeigt sich auch beim Holzalkohol und wasserhaltiger Ameisensäure. Ich übergehe noch ein Paar Beispiele, welche zu einem ähnlichen Schluss führen, und füge hinzu, dass Kopp selbst darauf nur, als auf eine grosse Wahrscheinlichkeit Werth legt, welche auf Versuche angewandt zu werden verdient.

Beim Siedepunkt des Wassers ist sein specif. Volum 117. Wenn dann die Hälfte davon dem des Sauerstoffs angehört, so ist O = 56,25, H = 56,25 und das des einfachen Atoms H = 29,25.

Wenn nun diese als bekannt angenommen werden, so kann das des Kohlenstoffs aus dem Alkohol gefunden werden. Wasserfreier Alkohol, $C^4H^{12}O^2$, hat bei seinem Siedepunkte = 78°,4 ein specifisches Volum von 777,7. Wird davon das Volum von 12H + 2O = 468,0 abgezogen, so bleibt für 4 Vol. Kohlenstoff 309,7 übrig, und das specifische Volum des Kohlenstoffs in diesen flüssigen Verbindungen wird 77,4. Wendet man den Aether an, welcher bei seinem Siedepunkte 665,1 specifisches Volum hat, so erhält man für das specifische Volum des Kohlenstoffs die Zahl 78. Es ist klar, dass die geringe Abweichung von 77,4 und 78 auf der ungleichen Sicherheit beruht, mit welcher die specifischen Volumina dieser Flüssigkeiten beim Siedepunkt bestimmt werden konnten.

Die Frage, ob die relative Grösse der specifischen Volumina beim Abnehmen der Temperatur unverändert bleibt, scheint aus den von Kopp angestellten Untersuchungen bejahend beantwortet zu werden, und er hat eine danach berechnete Tabelle über die relative Grösse der Volumina mitgetheilt, eine gleiche Anzahl von Graden unter dem Siedepunkte einer jeden Verbindung; er kommt alsdann auf Beispiele, welche zeigen, wie das specifische Volum, specifisches Gewicht und Siedepunkt, wenn die Zusammensetzung und das Atomgewicht bekannt sind,

berechnen lassen, wenn zwei von diesen bestimmt worden sind.

Ich führe keine von den zahlreichen Beispielen an, sondern ich bemerke nur, dass ausser vortrefflichen Uebereinstimmungen auch mehr oder weniger bedeutende Abweichungen vorkommen, welche gross genug sind, um, wenn sie nicht von Beobachtungsfehlern herrühren, die völlige Richtigkeit des Grundsatzes in Frage zu stellen, aber nicht so gross, dass nicht daraus klar einleuchtet, dass man den Grundlagen für diese Verhältnisse sehr nahe ist, und dass man sie richtig zu erreichen hoffen kann.

Ein ähnlicher Versuch ist von Schröder *) gemacht worden, aber er geht von anderen Principien aus, welche ich hier mit seinen eigenen Worten geben will:

1. Die Aequivalente der organischen Körper haben bei correspondirenden Abständen von ihrer Siedhitze in Gasform gleiches Volum (ich habe wenigstens bis jetzt hiervon keine Ausnahme constatiren können **), und im flüssigen Zustande Volume, welche gleich sind der Summe der Volume ihrer Elemente, und im Verhältniss einfacher ganzer Zahlen stehen. Kennt man daher

*) Die Siedhitze der chemischen Verbindungen, als das wesentlichste Kennzeichen zur Ermittelung ihrer Componenten, nebst vollständigen Beweisen für die Theorie der Molecularvolume der Flüssigkeiten. I Theil, enthaltend die Kohlenwasserstoffe und die Kohlenwasserstoffoxyde, von H. Schröder, Prof. d. Phys. und Chem. zu Manheim, 1844. Ein kurzer Auszug in Poggend. Ann. LXII, 184. 337.

**) Weiter unten werden wir eine solche für wasserhaltige Essigsäure kennen lernen.

die Elementar-Zusammensetzung und die Siedhitze einer Substanz, so ist ihr specifisches Gewicht gegeben. Kennt man ihre Elementar-Zusammensetzung und ihre Dampf-Dichte, so ist ihr Aequivalent gegeben.

2. Die Aequivalente der flüchtigen organischen Körper, so wie sie im Verhältniss zu den üblichen Atomgewichten der Metalle festgestellt sind, und die Aequivalente aller Componenten, aus welchen sie zusammengesetzt sind, enthalten lauter Doppelatome und lassen sich daher halbiren. Die Atomgewichte der meisten Metalle sind also in der That, wie Gerhardt zu beweisen gesucht hat, um das Doppelte zu gross angenommen im Vergleich zu den Atomgewichten von Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff, Schwefel und Salzbildern.

3. Wenn das specifische Gewicht in Gasform, (oder statt dessen das Aequivalent) die Elementar-Zusammensetzung und die Siedhitze einer Substanz gegeben sind, so lassen sich ihre Componenten angeben, so oft dieselben nicht ohne Analogien sind, d. h. so oft sie nicht Componenten *enthält*, *die* bis jetzt noch nicht ermittelt sind, deren Einfluss auf die Siedhitze noch nicht festgestellt werden konnte.

4. Umgekehrt: kennt man die Componenten einer Substanz, so ist gegeben: 1) ihr Aequivalent, 2) ihr Volum in Gasform oder ihre Dampfdichte, 3) ihr Volum in flüssiger Form oder ihr specif. Gewicht, und 4) ihre Siedhitze.

Schröder hat nachher diese Principien auf die bis jetzt bekannten Verbindungen angewandt, auf welche sie angewandt werden konnten, um

darzulegen, dass sie überall mit einer wahrhaft erstaunenden Uebereinstimmung eintreffen.

Zwischen Schröder's und Kopp's Behandlungsweise liegt, ausser in den angewandten Principien, eine wesentliche Verschiedenheit. Schröder ist überall der Meinung, das Richtige gefunden zu haben, alle angeführten Beweise sind seiner Ansicht nach evident, er ist davon überzeugt und will auch seine Leser davon überzeugt haben. Diese Leichtgläubigkeit im Theoretisiren ist in neuerer Zeit eine Mode geworden, die für die Wissenschaft bedenklich werden kann. Kopp macht dagegen seine Leser nicht blos auf das aufmerksam, was *für* einen Satz spricht, sondern auch auf das, was *dagegen* zeugt. Er hat nicht diese Leichtgläubigkeit, er will seine Leser nicht von dem überzeugen, was er selbst nicht recht als völlig bewiesen erkennt, und er führt auf diese Weise Niemanden irre. Er sucht das Wahre, aber er drückt ohne Rückhalt aus, was er nur bis auf Weiteres als wahrscheinlich gefunden hat. Dies ist die einzige Art, niemals den rechten Weg zum Wahren zu verfehlen. Er hat auch auf Vieles in Schröder's Berechnungen aufmerksam gemacht, was keine gründliche Prüfung *) aushält, und auf andere Umstände von grosser Wichtigkeit, zu welchen seine Untersuchungen geführt haben. Es sieht aus, als wären die Schröder'schen Grundsätze von derselben Art, wie unvollständige Theorien, welche bei der Anwendung zuweilen zu überraschenden und richtigen Sätzen führen und in anderen Fällen irre

*) Poggend. Ann. LXIII, 283.

leiten. — Inzwischen sind Beider Arbeiten von Wichtigkeit für die Entwickelung der Wissenschaft, und ich glaube daher den Leser darauf aufmerksam machen zu müssen.

Löslichkeit verschiedener Körper in Wasser bei ungleichen Temperaturen.

Poggiale *) hat seine im vorigen Jahresberichte, S. 149, angeführten Versuche über die Löslichkeit verschiedener Körper in Wasser fortgesetzt. In Betreff der speciellen Resultate seiner Versuche muss ich auf die Abhandlung verweisen.

Atomgewichte.

Die Revision der Atomgewichte der Grundstoffe schreitet zum grossen Gewinn für die Wissenschaft fort. Bevor ich jedoch die neuen, in dem verflossenen Jahre ausgeführten Versuche anführe, will ich hier eine Revision der im letzten Jahresberichte angeführten Marignac'schen Atom-Gewichtsbestimmungen von Chlorkalium, Chlorsilber, Silber, Kalium und Chlor mittheilen. Ich habe dort Marignac's Atomgewichtszahlen angeführt, reducirt auf den luftleeren Raum nach den specifischen Volumen der Elemente im chlorsauren Silberoxyd, und so wie sie als Mittel-Resultat aus allen Versuchsreihen folgen. Eine spätere Arbeit zur Revision von Atomgewichts-Bestimmungen hat mich veranlasst, diese Versuche, gewiss die zuverlässigsten, welche wir bis jetzt besitzen, einer genaueren Prüfung zu unterwerfen, wobei es mir schien, dass die Reduction auf den luftleeren Raum, nach der Condensation in einer gewissen Verbindung, zu keiner Anwendung führt, weil sie in Verbindungen verschie-

*) Deuxieme Memoire sur la solubilité des sels dans l'eau. Par M. Poggiale. Paris 1844.

dener Art verschieden ist, und weil ausserdem die Mittelzahl von mehreren Versuchsreihen nicht immer zu der richtigen führt, wenn nicht alle Versuchsreihen von der Art sind, dass eine gleich grosse Präcision in dem Resultate möglich ist, in welchem Falle eine Reihe, worin völlige Sicherheit weniger zu vermuthen steht, selbst wenn sie wenig abweichende Resultate von denen der Reihe gibt, worin die Sicherheit möglicher ist, doch ein weniger richtiges Resultat liefert, wenn diese Abweichungen für die Berechnung aus einem Mittel-Resultat angewandt werden.

Marignac fand bei 7 Versuchen, dass chlorsaures Kali 39,155 bis 39,167 Procent Sauerstoff verlor. Die Mittelzahl von allen Versuchen gab 39,161 und 2 von den 7 Versuchen hatten diese Zahl gegeben (Jahresb. 1844, S. 58). Und diese ist die Basis für alle folgenden. Diese relativen Zahlen 39,161 und 60,839 entsprechen 6 Atomen Sauerstoff und 1 Atom Chlorkalium, und 39,161 : 60,839 = 600 : 932,1365. Die Sicherheit dieser Zahl ist von ausserordentlicher Wichtigkeit, welche nicht übersehen werden darf. Nach den letzten Zahlen fällt sie zu 931,92 (39,167 Proc. Sauerstoff) oder zu 932,371 (39,155 Proc. Sauerstoff) aus, was also die Grenzen ausweist, innerhalb welchen die richtige Zahl liegen muss. Es ist inzwischen wahrscheinlich, dass die Mittelzahl der richtigen so nahe wie möglich ist.

Um nun aus dieser Zahl = 932,1365 das Atomgewicht des Silbers, Chlors und des Kaliums abzuleiten, stellte Marignac folgende zwei Versuchs-Reihen an, bei denen er die in den beiden vorhergehenden Jahresberichten angeführten Um-

stunde beobachtete, um die grösste mögliche Genauigkeit zu erreichen.

1. Wurde bestimmt, wie viel Chlorkalium erforderlich war, um ein bestimmtes Gewicht von in Salpetersäure aufgelöstem Silber zu fällen, wonach sich das Gewicht von Chlorkalium zu dem Gewicht des Silbers verhält = KCl : Ag.

Chlorkalium.		Silber.	Atomgewicht des Silbers.
3,2626	Grammen	4,7238	1349,60657
15,0010	„	21,7250	1349,95400
15,0280	„	21,7590	1349,63788
15,1310	„	21,9090	1349,69123
15,2160	„	22,0320	1349,68656
17,3500	„	25,1220	1349,69067.

Bei 5 von diesen Versuchen stimmt das Atomgewicht bis auf die 5te Zahl überein, aber bei einem, dem zweiten in der Reihe, ist diese Zahl um mehr als um 3 höher. Die übrigen 5 beweisen, dass hier ein Beobachtungsfehler stattgefunden hat, der nicht bemerkt worden ist. Es würde also ein Fehler sein, wenn man beim Berechnen der Mittelzahl das Resultat der 5 Versuche durch Anwendung dieses Versuchs erhöhen wollte, so dass demnach dieser sein Stimmrecht verlieren muss. Streng genommen dürfte vielleicht auch der erste Versuch nicht angewandt werden, ungeachtet das danach berechnete Atomgewicht bis auf die 5te Zahl übereinstimmt. Die Mittelzahl von den 5 übereinstimmenden Versuchen ist 1349,66258, worin die 3 letzten Decimale ohne Nachtheil weggelassen werden können.

2. Wurde die Quantität Chlorsilber bestimmt, welche erhalten wird, wenn man ein bestimmtes

Gewicht Chlorkalium mit salpetersaurem Silberoxyd ausfällt. Das Gewicht des Chlorsilbers verhält sich dann zu dem des Chlorkaliums, wie deren relative Atomgewichte.

Chlorkalium.	Chlorsilber.	Atomgewicht des Chlorsilbers.
17,034 Gramm.	32,761	1792,75708
14,427 „	27,749	1792,87835
15,028 „	28,910	1793,19046
15,131 „	29,102	1792,81187
15,216 „	29,271	1793,14326

Mittelzahl = 1792,956.

3. Darauf wurde bestimmt, wie viel Chlorsilber aus einem bestimmten Gewicht von aufgelöstem Silber hervorgebracht wird, wo dann nach dem Atomgewicht des Silbers das des Chlorsilbers berechnet werden kann.

Silber.	Chlorsilber.	Atomgewicht des Chlorsilbers.
78,853 Gramm.	106,080	1792,94360
69,905 „	92,864	1792,92789
64,905 „	86,210	1792,68452
92,362 „	122,693	1792,87840
99,653 „	132,383	1792,94080.

Von diesen Resultaten weicht das des dritten Versuchs zu sehr, nämlich um 26 in den ersten Decimalen ab, und es muss daher aus dem oben angeführtem Grunde ausgeschlossen werden. Die Mittelzahl von den 4 übrigen ist = 1792,92271, sie weicht also von der der vorhergehenden Reihe um 33 in der zweiten und dritten Decimalstelle ab, was eine bis jetzt ganz ungewöhnliche Uebereinstimmung ausmacht. Nimmt man nun die Mittelzahl von beiden Reihen, so ist sie 1792,9393, was ohne Fehler gerade zu 1792,94 genommen werden kann. Wird von dieser Zahl das

Atomgewicht des Silbers = 1349,66 abgezogen, so bleibt für das Aequivalentgewicht des Chlors = 443,28.

Zieht man dann von dem Atomgewicht des Chlorkaliums 1 Aequivalentgewicht Chlor ab, so bleibt für das Kalium 488,8565.

Wir erhalten demnach folgende Resultate:

1 Atomgewicht Silber . . .	1349,66
1 Aequivalentgewicht. Chlor .	443,28
1 Atomgewicht Kalium . . .	488,857
1 Atomgewicht Chlorkalium .	932,1365
1 Atomgewicht Chlorsilber. .	1792,94,

welche dann einen grossen Einfluss auf den grössten Theil der Atomgewichts-Bestimmungen anderer Grundstoffe haben.

Dass Marignac's im vorigen Jahresberichte angegebene berechnete Zahlen in den Decimalen von jenen abweichen, kommt ferner noch davon her, dass dieser noch eine 4te Reihe angewandt hatte, welche die Analyse des chlorsauren Silberoxyds betrifft. Aber die geringe Beständigkeit und leichte Zersetzbarkeit dieses Salzes machen es zu so scharfen Bestimmungen unanwendbar, weshalb diese Versuche nach meiner Ansicht kein Stimmrecht haben, wie nahe sie auch mit den vorhergehenden übereinstimmen.

Unterwirft man die übrigen Marignac'schen Versuche einer ähnlichen Revision, welche ich aber hier anzuführen nicht für nöthig halte, so fällt das Atomgewicht auf folgende Weise aus:

Aequivalentgewicht des Stickstoffs .	175,06
„ „ Broms . .	999,62
„ „ Jods . . .	1585,992.

Atomgewicht vom Schwefel und vom Quecksilber.

O. L. Erdmann und Marchand *) haben das Atomgewicht des Quecksilbers und gleichzeitig auch das des Schwefels einer Revision unterworfen. Das Atomgewicht des Quecksilbers wurde von Sefström bestimmt, welcher durch die Analyse des Quecksilberoxyds fand, dass 100 Theile Quecksilber darin mit 7,89, 7,9 und 7,97 Th. Sauerstoff verbunden sind. Danach wird das Atomgewicht des Quecksilbers = 1267,53 1265,823 und 1254,705. Er nahm dann die mittlere Zahl von diesen als die der Wahrheit am nächsten kommende an. Ungeachtet sich das Quecksilberoxyd nicht recht wohl zur Bestimmung des Atomgewichts vom Quecksilber eignet, weil ein Fehler im Sauerstoffgehalt einen mehr als 12 Mal grösseren Fehler in dem Atomgewicht des Metalls veranlasst, so haben Erdmann und Marchand doch versucht, das Atomgewicht dieses Metalls auf diesem Wege genauer zu bestimmen. Sie bereiteten reines Quecksilberoxyd, zersetzten eine bestimmte Menge davon, vermischt mit Kohle von Zucker, in einem Strom von Kohlensäuregas, und wogen dann das reducirte Metall.

Quecksilberoxyd gab	Quecksilber.	Atomgewicht des Metalls.
81,999 Gramm.	75,9278 Gr.	1250,623
51,0265 „	47,2495 „	1250,980
84,4905 „	78,243 „	1252,390
44,6235 „	41,3215 „	1251,408
118,3938 „	109,6308 „	1251,065

Mittelzahl = 1251,293.

Ergeben der Abrundung zu geraden Multipla's

*) Journ. für pract. Ch. XXXI, 392.

vom Aequivalentgewicht des Wasserstoffs nehmen sie das Atomgewicht gerade zu 1250,0 an.

Das Atomgewicht des Schwefels wurde von Erdmann und Marchand auf die Weise bestimmt, dass sie eine bestimmte Gewichtsmenge sublimirten Zinnobers durch Destillation mit Kupfer zersetzten, und dann das Gewicht des Quecksilbers bestimmten. Nach dem Atomgewicht des Quecksilbers wurde das des Schwefels bestimmt.

Zinnober.	Quecksilber.	Atomgewicht des Schwefels.
34,3515	29,6180	199,98
24,8240	21,4010	200,14
37,2120	32,0125	200,12
80,7517	69,6309	199,75.

Mittelzahl = 200,045, wonach sie gerade 200 annehmen.

Das ältere Atomgewicht des Schwefels war aus einem Versuche von mir abgeleitet worden, bei dem ich ein bestimmtes Gewicht Blei mit Salpetersäure oxydirte, dann Schwefelsäure hinzufügte, verdunstete, und zuletzt über einer Spirituslampe die Schwefelsäure abrauchte. Dann wurde das Atomgewicht des schwefelsauren Bleioxyds nach dem des Blei's berechnet und davon 1 Atomgewicht Blei und 4 Atomgewichte Sauerstoff abgezogen.

Das Atomgewicht des Blei's ist seitdem eigentlich nicht verändert worden, ungeachtet Elemente zu einer geringen Veränderung darin vorkommen bei den späteren Untersuchungen über das Atomgewicht des Blei's, welche von mir *) angestellt wurden in der Absicht um zu erforschen, ob das

*) Kongl. Vet. Akad. Handl. 1830. p. 48.

Atomgewicht des Blei's mit einem so grossen Fehler behaftet sei, dass es ein gerades Multiplum vom Aequivalentgewicht des Wasserstoffs sein könnte. Zieht man aus allen den zur Reduction des Bleioxyds mit Wasserstoff angestellten Versuchen, welche erst in der 5ten Zahl eine Abweichung zeigen, eine Mittelzahl, so wird das Atomgewicht des Blei's = 1294,645 anstatt 1294,498.

Die zur Bestimmung der Quantität von schwefelsaurem Bleioxyd, welche von einem bestimmten Gewicht Blei *) erhalten wird, angestellten Versuche, bei denen jedes Mal 10 Grammen Blei angewandt wurden, gaben folgende Resultate:

Schwefelsaures Bleioxyd.	Atomgewicht desselben.	Atomgewicht des Schwefels.
14,638	1895,10	200,255
14,640	1895,36	200,715
14,644	1895,88	201,235
14,652	1897,60	202,945.

Das letzte von diesen weicht zu sehr von den übrigen ab, um Stimmrecht haben zu können. Zieht man aus den anderen drei ein Mittelresultat, so wird das Atomgewicht des Schwefels = 200,835.

Gegen diese Bestimmungsmethode des Atomgewichts vom Schwefel erinnern Erdmann und Marchand, dass das schwefelsaure Bleioxyd im Glühen leicht Säure verliere. Aber wird dieses auf der einen Seite zugegeben, so ist es auf der anderen leicht, den Ueberschuss an Säure auszutreiben, ohne das Salz dabei zu zersetzen, und

---

*) Afhandl. i Fysik, Kemi och Mineral. V, 394.

geschieht dies, so fällt dadurch das Atomgewicht des Schwefels um so viel niedriger aus. Diese Versuche sind also nicht mit diesem Fehler behaftet. Inzwischen wurde ich doch noch zu einer anderen Reihe von Versuchen *) veranlasst.

Nachdem die Atomgewichte des Silbers und des Chlorsilbers nun von Marignac so genau bestimmt worden waren, hielt ich es für wahrscheinlich, dass die Verwandlung einer bestimmten Gewichtsmenge Chlorsilbers in Schwefelsilber zu einer sicheren Kenntniss von dem Atomgewicht des Schwefels führen werde, besonders da diese Verwandlung in einer Temperatur geschieht, worin das Chlorsilber nicht schmilzt. Aus mehreren Versuchen dieser Art, bei denen das Schwefelsilber, nachdem das Gewicht desselben bestimmt worden war, von Neuem in Schwefelwasserstoffgas ½ Stunde lang bis zum Glühen erhitzt wurde, ohne dass es sein Gewicht veränderte, habe ich folgende Resultate erhalten:

Chlorsilber.	Schwefelsilber.	Atomgewicht des Schwefelsilbers.	Atomgewicht des Schwefels.
6,6075 Grm.	5,715 Grm.	1550,760	201,100
9,2323 „	7,98325 „	1550,388	200,728
10,1775 „	8,80075 „	1550,300	200,640
12,9815 „	11,2405 „	1550,410	200,750

Der erste Versuch ist mit einem Beobachtungsfehler behaftet, welchen ich erst bemerkte, als ich ihn nicht mehr berichtigen konnte, bestehend in einem geringen Anflug von Schwefel in dem hinteren Theil des Rohrs. Wird dieser verwor-

*) Kongl. Vet. Akad. Handl. 1844, welche sich jedoch noch unter der Presse befinden.

fen, so wird die Mittelzahl aus den drei übrigen Versuchen für das Atomgewicht des Schwefelsilbers = 1550,366, und wird davon 1 Atomgewicht Silber = 1349,66 abgezogen, so bleibt für das Atomgewicht des Schwefels = 200,706, was der Mittelzahl aus den Versuchen mit schwefelsaurem Bleioxyd so nahe wie möglich kommt. Da die Mittelzahl aus beiden Reihen dem Resultat des vierten Versuchs ganz nahe kommt, so nehme ich 200,75 für das Atomgewicht des Schwefels. Aber durch diese Veränderung entstehen auch Veränderungen in allen den Atomgewichten, welche auf Schwefel oder Schwefelsäure beruhen. Es wird vom Calcium = 251,61, vom Magnesium = 158,14, vom Thorium = 841,6, vom Zirkonium = 419,25, vom Tantalum = 998,365, das Aequivalentgewicht des Arseniks wird = 938,88 und das des Fluors = 235,435.

Atomgewicht des Kupfers.

Erdmann und Marchand*) haben ferner das Atomgewicht des Kupfers untersucht, durch Reduction des Kupferoxyds mit Wasserstoffgas, sie haben folgende Resultate erhalten:

Kupferoxyd.	Kupfer.	Atomgewicht des Kupfers.
63,8841	51,0320	397,071
65,1466	52,0290	396,635
60,2878	48,1540	396,758
46,2700	36,9449	396,187

Mittelzahl = 396,633. Diesen Versuchen mangelt jedoch die Genauigkeit, welche sie erreichen können, weil einer in der dritten und alle in der vierten Zahl abweichen. Bei meinen Versuchen

*) Journ. f. pract. Chem. XXXI, 389.

über das Atomgewicht des Kupfers variirte das Atomgewicht zwischen 395,60 und 395,695. Das höhere Atomgewicht in Erdmann's und Marchand's Versuchen kann von zu starkem Glühen des Oxyds vor dem Versuche abhängen, indem wir weiter unten sehen werden, dass das Kupferoxyd beim starken Glühen Sauerstoff verliert.

Atomgewicht des Goldes.

Da das Atomgewicht des Goldes von dem des Quecksilbers abgeleitet und dieses nun in Frage gestellt worden ist, so habe ich Versuche angestellt, um es durch Analyse des Chlorgold-Kaliums zu bestimmen, wo die Vergleichung zwischen dem relativen Gewicht des Goldes und des Kaliums einen sicheren Grund für die Berechnung abgibt *).

Angewandtes Salz.	Nach d. Reduct. mit Wasserstoffgas.	Chlorkalium.	Gold.	Atomgewicht des Goldes.
4,1445	2,9775	0,8185	2,159	2458,745
2,2495	1,61625	0,44425	1,172	2459,120
5,1300	3,6360	1,01375	2,67225	2457,120
3,4130	2,45125	0,6740	1,77725	2457,92
4,19975	3,01975	0,8295	2,1880	2458,73

Mittelzahl = 2458,83.

Atomgewicht des Eisens.

Ich führte im letzten Jahresberichte, S. 121, die Untersuchung von Svanberg und Norlin über das Atomgewicht des Eisens an, ohne dabei über die Einzelheiten der Versuche berichten zu können, indem sich damals die Abhandlung darüber noch im Druck befand. Ich will dies hier nachtragen.

*) Kongl. Vet. Akad. Handl. för 1844.

Es wurden zwei Versuchs-Reihen angestellt: Oxydation mit Salpetersäure und Reduction von gewogenem Eisenoxyd mit Wasserstoffgas.

Zu der ersten Reihe wurde Klavierdraht von No 12 angewandt, in welchem nach ihren Versuchen die Spuren von Kohlenstoff und Kiesel unbestimmbar gering waren. Er wurde in einem gewogenen Glaskolben aufgelöst, darin zur Trockne verdunstet und geglüht, so lange der Rückstand an Gewicht verlor.

Eisen.		Eisenoxyd.	Atomgewicht des Eisens.
1,5257 Grm.	gaben	2,1803 Grm.	349,610
2,4051 „	„	3,4390 „	348,936
2,3212 „	„	3,3194 „	348,802
2,32175 „	„	3,3183 „	349,468
2,2772 „	„	3,2550 „	349,335
2,4782 „	„	3,5418 „	349,502
2,3582 „	„	3,3720 „	348,915.

Mittelzahl = 349,225.

Die zweite Reihe geschah durch Reduction von reinem geglüheten Eisenoxyd mit Wasserstoffgas. Die Resultate davon sind folgende:

Eisenoxyd.	Eisen.	Atomgewicht des Eisens.
2,98353 Grm.	2,08915 Grm.	350,379
2,41515 „	1,6910 „	350,2755
2,99175 „	2,09455 „	350,185
3,5783 „	2,505925 „	350,523
4,1922 „	2,9375 „	351,1835
3,1015 „	2,17275 „	350,916
2,6886 „	1,88305 „	350,644.

Mittelzahl = 350,5867.

Hier findet die Eigenthümlichkeit statt, dass beide Reihen um eine verschiedene Mittelzahl

schwanken, verschieden um 1 in der dritten Zahl, und dass diese Abweichung für die Reihe constant ist. Daraus muss dann nothwendig folgen, dass eine von beiden Methoden einen constanten Fehler hat, welcher darauf hinausgeht, das Resultat zu hoch oder zu niedrig zu geben. Es will scheinen, dass dieser Fehler der Oxydationsreihe angehöre, indem bei den Versuchen, welche von mir zur Prüfung angestellt wurden, wobei ich ein durch Umschmelzen mit Eisenoxydul von Kohle und Kiesel gereinigtes Eisen anwandte, bei 2 Versuchen folgende Resultate erhalten wurden:

Eisen.	Eisenoxyd.	Atomgewicht des Eisens.
1,586	2,265	350,369
1,4133	2,0185	350,270,

welche Resultate in die Grenzen der Resultate der Reductionsreihe fallen und ausweisen, dass die Oxydations- und Reductions-Reihen um einerlei Zahl schwanken müssen. Für die Berechnung des Atomgewichts vom Eisen nach diesen Versuchen ist es also erforderlich, die 7 Versuche, welche um 349 schwanken, ganz zu verwerfen, indem ihr Fehler wahrscheinlich darin besteht, dass sich beim Glühen Bestandtheile von der Säure mit dem Kali des Glases vereinigen und dadurch einen scheinbaren Zuschuss zu dem aufgenommenen Sauerstoff machen.

Legt man nun die Resultate von meinen beiden Oxydations-Versuchen zu den 7 Reductions-Versuchen, so haben wir 9 Versuche, um daraus eine Mittelzahl zu nehmen, welche dann = 350,527 wird.

Auch Erdmann und Marchand haben eine Reihe von Versuchen über das Atomgewicht vom Eisen angestellt, bei denen sie Eisenoxyd mit Wasserstoff reducirten. Die Versuche wurden mit grösseren Gewichtsquantitäten angestellt, zwischen 9 und 29 Grammen. Die Resultate variiren unter sich viel mehr als die von Svanberg und Norlin. Ich will hier das Maximum und Minimum anführen:

24,236 Gr. Eisenoxyd gaben 16,956 Gr. Eisen. Atgew. = 349,70.
14,251 „ „ „ 9,892 „ „ „ = 350,74.

Sie unterscheiden sich also um eine ganze Zahl schon in der dritten Ziffer. Nach ihrer Gewohnheit berechnen sie das Atomgewicht des Eisens gerade zu 350, ungeachtet es 5 von 8 Versuchen höher gegeben haben.

Atomgewicht des Zinks.

Favre *) hat das Atomgewicht des Zinks untersucht, welches er, wie im vorigen Jahresberichte angeführt wurde = 412,5 oder als ein gerades Multiplum vom Aequivalentgewicht des Wasserstoffs gefunden hat. Die Beschreibung seiner Versuche war damals noch nicht zu meiner Kenntniss gekommen. Die Versuche geschahen auf zweierlei Weise. 1) Durch Verbrennen von oxalsaurem Zinkoxyd in einem geeigneten Apparate, Auffangen der Kohlensäure und Vergleichung ihres Gewichts mit dem des zurückbleibenden Zinkoxyds, dessen Atomgewicht dann nach dem der Kohlensäure berechnet werden konnte. Das Atomgewicht wurde nach dem Mittel von 4 Versuchen = 412,63. 2) Durch Auflösen von Zink in ver-

*) Ann. de Ch. et de Phys. X, 163.

dünnter Schwefelsäure und Verwandeln des sich dabei entwickelnden Wasserstoffgases durch Hinüberleiten über glühendes Kupferoxyd in Wasser, wobei sich dann die Quantität des Wassers zu der des aufgelösten Zinks verhielt wie ihre Atomgewichte. Die Mittelzahl von diesen Versuchen war = 412,16. Zur Controlirung der Richtigkeit dieser auf künstlichen Umwegen erhaltenen Resultate wurden die im vorigen Jahresberichte, S. 131, mitgetheilten Versuche von A. Erdmann angestellt.

Atomgewicht des Chroms.

Bei den Versuchen über neue Verbindungen des Chroms, welche von Peligot angestellt worden sind und welche ich weiter unten anführen werde, hat derselbe das Atomgewicht des Chroms niedriger gefunden, als die von mir bestimmte Zahl, und nicht höher als 335 oder nicht niedriger als 325. Das von mir bestimmte Atomgewicht war nach einer ziemlich indirecten Methode*) bestimmt worden. Nämlich dadurch, dass ich das Gewicht von derjenigen Quantität von chromsaurem Bleioxyd bestimmte, welches aus einer bestimmten Quantität wasserfreien salpetersauren Bleioxyds erhalten wurde, wobei 10 Gr. salpetersaures Bleioxyd 9,8772 Gr. chromsaures Bleioxyd gaben, und von 10 Gr. chromsaurem Bleioxyd 2,425 Gr. Chromoxyd erhalten wurden. Danach wurde das Atomgewicht des Chroms zu 351,815 berechnet. Die Analyse des wasserfreien Chlorchroms lieferte 15,61 Gr. Chlorsilber auf 3,05 Gr. Chromoxyd, so dass sie zu der Zahl 375 führte, weil das Salz basisch war, und die Analyse des

*) Afhandl. i Fysik, Kemi och Mineralogi. V, 477.

chromsauren Baryts gab von 10 Gr. davon 9,1233 schwefelsauren Baryt und 3,043 Gr. Chromoxyd, entsprechend dem Atomgewicht = 335,65, weshalb ich glaubte, vorzugsweise den zuerst angeführten Versuch wählen zu müssen, welcher ein zwischen das von beiden fallendes Resultat gab. — Indem ich die Unmöglichkeit einsah, auf diesen Wegen ein genaues Resultat zu erhalten, forderte ich Berlin zu Versuchen auf, das Atomgewicht sicherer zu bestimmen, und zwar durch die Analyse des neutralen chromsauren Silberoxyds, welches eine hinreichende Hitze verträgt, um sicher wasserfrei erhalten zu werden. Dies hat derselbe ausgeführt. Das Silbersalz wurde mit Salzsäure und Alkohol behandelt, das zurückbleibende Chlorsilber in einem Gefässe durch Abgiessungen gewaschen, geschmolzen und gewogen. Die davon durchgegangene Flüssigkeit wurde mit Ammoniak im Ueberschuss vermischt, dann zur Trockne verdunstet und aus dem Rückstande der Salmiak mit Wasser ausgezogen, worauf das zurückgebliebene Chromoxyd geglüht und gewogen wurde. Fünf Versuche gaben das Atomgewicht = 328,8 328,46 328,83 327,83 und 328,04. Mittelzahl = 328,39, welche also zwischen die von Peligot angegebenen Zahlen fällt.

Bei dem Niederschlagen des salpetersauren Bleioxyds mit neutralen chromsauren Kali fand er, dass das chromsaure Bleioxyd stets eine kleine Portion von dem Salz mit sich niederschlägt, welches zuletzt im Ueberschuss in der Lösung bleibt, und dass also dadurch ein zuverlässiges Resultat nicht zu erhalten steht.

Erdmann und Marchand *) haben in Bezug auf meine im Jahresberichte 1844, S. 106, angeführten Versuche über das Atomgewicht des Calciums und auf die dabei gemachten Einwürfe gegen ihre Versuche mit gefällter kohlensaurer Kalkerde meine eignen Versuche bestätigt, dass nämlich Wasser darin enthalten ist, welches sich nicht eher daraus entfernen lässt, als bis auch Kohlensäure daraus wegzugehen anfängt, und dass also bei ihren ersten Versuchen über das Atomgewicht des Calciums die Kohlensäure, wonach das Atomgewicht berechnet wurde, eine unbestimmte, wenn auch nicht grosse Quantität Wasser enthalten hatte, woraus wiederum folgt, dass wenn diese Quantität bekannt gewesen und abgezogen worden wäre, das Atomgewicht höher als 250 ausgefallen sein würde.

Atomgewicht des Calciums.

Jetzt haben sie natürlichen kohlensauren Kalk analysirt, welcher 0,036 bis 0,049 Procent fremder Stoffe eingemengt enthielt, nämlich Talkerde, Manganoxyd und Eisenoxyd. Nach dem Trocknen bei +200° wurde er kaustisch gebrannt und aus dem Rückstande wurde, nachdem davon abgezogen war, was nicht Kalk ist, das Atomgewicht der Kalkerde aus dem Glühverluste berechnet, angenommen, dass dieser wasserfreies Kohlensäuregas sei. Die Mittelzahl von 4 Versuchen gab für das Atomgewicht des Calciums =250,39.

Diese Versuche haben 2 Unvollkommenheiten. Die erste besteht darin, dass der natürliche Kalkspath dieselbe Eigenschaft besitzen kann, Wasser zurückzuhalten, bis die Kohlensäure dar-

*) Journ. für pract. Chem. XXXI, 269.

aus weggeht, wie der künstliche kohlensaure Kalk. Darüber ist von ihnen kein Versuch angestellt worden. Ich habe ihn jedoch gemacht und gefunden, dass vollkommen klarer isländischer Spath, nachdem er zu einem feinen Pulver gerieben und bei + 200° getrocknet worden ist, beim Glühen in einer Retorte sichtbar Wasser gibt, welches dem Kohlensäuregas folgt, sich dann im Retortenhalse absetzt und dessen Quantität also die übersteigt, welche durch die Tension des Wassers dem warmen Kohlensäuregas folgt, welches ich in dem Retortenhalse nicht abkühlte. Demnach ist also auch dieses Mal das Atomgewicht des Calciums vom Kohlensäuregas + einer geringen, der Quantität nach unbestimmten Quantität Wassers berechnet worden. Der andere Fehler liegt darin, dass der Kohlensäuregehalt der Talkerde, des Manganoxyduls und Eisenoxyduls als mit der Kalkerde verbunden betrachtet worden ist. Diese Quantität mag gering sein, aber sie hat Einfluss bei der Atomberechnung. Ich löste den Doppelspath in Salzsäure auf und fällte die gesättigte Lösung mit Kalkwasser. Der Niederschlag war weiss und wurde in der Luft grün und nachher gelb, was beweist, dass das Mineral die kohlensauren Oxydule jener Metalle enthält. Nach allem Diesem fügen sie hinzu, dass kein Grund vorhanden sei, in dem Resultat ihrer ersten Versuche eine Veränderung zu machen, welches 250 ergeben hatte. Aber dass sich dieses auf ein durch den Wassergehalt fehlerhaft angenommenes Gewicht von Kohlensäuregas gründet, haben sie zugegeben. Mag dann die Frage nicht unbefugt angesehen werden: Wel-

des Vertrauen kann man zu Atomgewichts-Bestimmungen haben, bei denen so etwas geschehen kann.

Bei dem von mir im Jahresberichte 1844, S. 110, angeführten Atomgewicht des Calciums muss eine Veränderung gemacht werden, welche aus der Herabsetzung des Atomgewichts vom Schwefel folgt und wonach das Atomgewicht = 251,4884 oder 251,489 wird.

Ueber die Atomgewichts-Bestimmungen von Marignac haben Erdmann und Marchand *) einige Bemerkungen mitgetheilt, welche dahin führen, dass sie im Grunde wohl fehlerhaft genug sein könnten, um das Atomgewicht des Chlors zu einem Multiplum von 12,5 zu machen. Hierauf kann nur die Antwort gegeben werden: man mache erst eben so sichere, eben so viele, und von mehreren Seiten so mit einander übereinstimmende Versuche, wie Marignac, und beurtheile dann was das Resultat beweist.

Atmosphärische Luft. Gehalt derselben an Kohlensäure zu Paris, verglichen mit deren Gehalt auf dem Lande.

Ueber den Gehalt der Luft an Kohlensäure in der *Stadt* Paris sind von Boussingault **) sehr interessante Versuche angestellt worden. Ich werde hier in der Kürze die Resultate seiner Untersuchung anführen. Nach einer ungefähren Berechnung werden in dieser grossen Stadt in 24 Stunden folgende Quantitäten Kohlensäuregas hervorgebracht, nämlich durch:

*) Journ. f. pract. Chem. XXXI, 278.

**) Ann. de Ch. et de Phys. X, 456.

das Athmen des Volks	336,777	Cub.	Meter.
„ der Pferde	132,370	„	„
Verbrennung von Holz	855,385	„	„
„ Holzkohle	1,250,700	„	„
„ Steinkohle	314,215	„	„
„ Wachs	1,071	„	„
„ Talg	25,722	„	„
„ Oel	28,401	„	„
Zusammen =	2,944,631	Cub.	Meter.

Da also in 24 Stunden fast 3 Mill. Cub. Meter (ungefähr 30 Millionen Cub. Fuss) Kohlensäuregas täglich in dem Raume, welcher von der Stadt Paris eingenommen wird, entwickelt werden, so sollte man daselbst und in einiger Entfernung davon einen bemerkbaren Unterschied in dem Gehalt der Atmosphäre an Kohlensäuregas erwarten, aber dieser Unterschied wird durch die Neigung der Gase zur Diffusion kaum bemerkbar. Bei den länger als ein Jahr lang fortgesetzten Versuchen zu Paris wurden folgende Variationen erhalten:

		Kohlensäure.	
1840	Januar . .	3,5	10000 Theile vom Volum der Luft.
	August . .	3,8	„ „
	September	4,0	„ „
	October . .	3,8	„ „
	November .	3,7	„ „
	December .	3,8	„ „
1841	März . .	4,2	„ „
	Mai . . .	4,3	„ „
	Juli . . .	4,3	„ „

oder ungefähr dieselben Variationen, wie an allen anderen Orten, und die Beobachtungen, welche gleichzeitig zu Paris und St. Cloud gescha-

hen, gaben an dem ersteren Orte 4,13 und an dem letzteren 4,14.

Aber als die vergleichenden Versuche gleichzeitig an einem entfernteren Orte geschahen, nämlich zu Andilly bei Montmorency, so konnten kleine Unterschiede entdeckt werden, aber so klein, dass sie sich erst am deutlichsten auswiesen, wenn man den Kohlensäuregehalt zu Paris = 100 setzt, wo er dann zu Andilly 94 bis 98 und zuweilen auch derselbe war. Dieses Resultat stimmt auch mit der Erfahrung überein, die man über das rasche Verschwinden des Kohlensäuregases aus Räumen gemacht hat, in welchen grosse Volks-Versammlungen stattfanden und worin eine Menge von Lichtern und Lampen brannten.

Luft im Wasser.

Morren *) (d. Aeltere, in Rennes) hat eine grosse und wichtige Arbeit über den Luftgehalt im Wasser, besonders im Seewasser (der Gegend von S. Malo) ausgeführt, welche folgende Resultate gegeben hat:

1. Das Seewasser enthält weniger Luft als süsses Wasser. In süssem Wasser variirt der Luftgehalt von 1/30 bis 1/25 oder selbst 1/20 vom Volum des Wassers. Süsses Wasser verliert seinen Luftgehalt leichter als Seewasser.

2. Unter Normal-Umständen enthält bei trübem Himmel das süsse Wasser (sei es destillirt oder fliessendes Flusswasser) eine Luft, welche 32 Proc. Sauerstoffgas und 2 bis 4 Proc. Kohlensäuregas enthält. Unter ähnlichen Umständen ist der Sauerstoffgas-Gehalt in der Luft aus See-

*) Ann. de Ch. et de Phys. XII, 5.

wasser = 33 Proc. und der der Kohlensäure = 9 bis 10 Procent.

3. An sonnenklaren Tagen variirt die relative Proportion von Sauerstoffgas, Stickgas und Kohlensäuregas sehr stark im Seewasser, und mehr bei ruhigem als bei stürmischem Wetter.

4. Nach mehreren sonnenklaren Tagen befindet sich der Sauerstoffgehalt im Zunehmen und erreicht sein Maximum, wenn die Luft am klarsten ist.

5. Je mehr sich das Sauerstoffgas vermehrt, desto mehr verändert sich das Kohlensäuregas (in Folge der Zersetzung des letzteren durch Pflanzen und kleine Thiere unter dem Einflusse des Sonnenlichts); aber die Relation zeigt sich nicht constant.

6. Die Grenzen zwischen dem Sauerstoffgehalt an dem trübesten und an dem klarsten Tage liegen zwischen 31 und 39 Proc. Sauerstoffgas in dem Luftgehalt, welcher an diesen verschiedenen Tagen aus dem Wasser gezogen wird. Aber da das Seewasser bei schönem Wetter mehr Luft enthält, so kann man mit Zuversicht sagen, dass der Sauerstoffgasgehalt auf 5½ Liter Seewasser von dem trübesten bis zu dem klarsten Tage von 29,7 bis 53,6 Cub. Centimeter variirt, welche Grenzen also weit ausgedehnter werden, als wenn die Rechnung bloss vom Volum der Luft geschieht.

7. An Orten, wo das Seewasser mehr eingeschlossen, und gewöhnlich eine üppige See-Vegetation vorhanden ist, kann die Variation auf 5½ Liter von dem Seewasser von 20,78 bis zu 76 Cub. Centimeter Sauerstoffgas gehen.

8. In dem freien Seewasser entdeckt das Mikroscop eine höchst unbedeutende Anzahl von Infusionsthieren.

9. Wenn sich der Sauerstoffgehalt im Seewasser in grösserer Menge entwickelt, so theilt er sich von dem Wasser der Luft mit.

10. Dies zeigt sich am besten bei eingeschlossenen und mit einer reichen Vegetation ausgestatteten Seewasser-Pfühlen. Sammelt man da die Luft ganz nahe über der Oberfläche des Wassers auf, so findet man darin 23 bis 24 Procent Sauerstoffgas.

Stickstoff. Stickoxydul in fester Form.

Natterer *) hat, wie ich schon im Vorhergehenden anführte, das Stickoxydul in fester und flüssiger Form hervorgebracht. Er bereitete das Gas aus salpetersaurem Ammoniumoxyd und pumpte es in den Behälter, bis dieser ½ Kilogramm an Gewicht zugenommen hatte. Wenn man dann das flüssige Oxydul durch eine stecknadelfeine Oeffnung in ein Glasgefäss ausströmen liess, so bildete sich sehr wenig Oxydul in fester Form, indem sich der grösste Theil davon gasförmig zerstreute. Auf einen Tisch gefallene Tropfen kommen zuerst ins Sieden und erstarren darauf. Wurde die Ausströmungs-Oeffnung ein wenig grösser gemacht, so floss das Oxydul flüssig aus und er bekam ein Trinkglas voll davon. Dieses Liquidum erhält sich besser als flüssige Kohlensäure und kühlt sich durch seine Verdunstung bis zu einer niedrigeren Temperatur ab, als Kohlensäure. Ein zu diesem Zweck eingerichtetes Thermometer sank bis — 105°, und als es dann herausge-

*) Poggend. Ann. LXII, 133.

zogen wurde, erstarrte das Oxydul an der Kugel, und die Temperatur sank bis zu — 115°, welches der Schmelzpunkt zu sein scheint, während — 105° der Siedepunkt ist. Das Liquidum sieht milchig aus, vermuthlich von aufgeschlämmtem festen Oxydul. Sein specif. Gewicht ist nahe 1,15. Wird es auf ein freies Filtrum gegossen, so erstarrt es zu einer festen, nicht porösen, weissen Masse, indem einige klare Tropfen durchgehen, worauf es bald erstarrt zu einem Rohr, welches sich durch das Nachfolgende verlängert. Es schmilzt dann nicht in der Luft, sondern es verdunstet allmälig und wird direct zu Gas. Schwefelkohlenstoff und Phosphorchlorür erstarren nicht bei der niedrigen Temperatur von — 115°.

Salpetrige Säure mit glühenden Metallen.

Bekanntlich hat Dulong gefunden, dass gasförmige salpetrige Säure, wenn man sie über glühende Metalle leitet, das Metall oxydirt und zu Stickgas reducirt wird. Marchand*) gibt an, dass die Temperatur, wenn dies vollständig geschehen soll, ziemlich hoch sein muss. Beim gelinden Glühen wird Stickoxydgas gebildet. Wird das Gas in kaustisches Kali geleitet, so wird es davon absorbirt, und wird die Lösung von Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft berührt, so oxydirt es sich zu salpetrigsaurem Kali, wodurch es gelb wird.

Verbindung von schwefliger Säure mit salpetriger Säure.

Fremy hat Verbindungen der schwefligen Säure mit salpetriger Säure von mehrfacher Art entdeckt, die aber für sich keine Dauer zu besitzen scheinen, sondern nur in Verbindung mit Alkali, worin sie mehrere neue Klassen von Sal-

*) Journ. f. pract. Chem. XXXII, 492.

zen bilden. Die Untersuchung ist nicht vollendet, aber was bis jetzt über diese Salze bekannt gemacht worden ist, werde ich weiter unten bei den Salzen anführen.

Verbindungen des Stickoxyds mit Säuren.

Bekanntlich glückte es Rose, eine Verbindung von Stickoxyd mit wasserfreier Schwefelsäure hervorzubringen (Jahresb. 1840, S. 55), welche keine Merkmahle von krystallinischer Textur hatte. Nachher haben A. Rose und De la Provostaye, jeder für sich, eine früher bekannte Verbindung von krystallinischer Textur untersucht, von welcher der erstere gefunden zu haben glaubte, dass sie eine Verbindung von Stickoxyd mit Schwefelsäure sei, und der letztere, dass sie aus 1 Atom salpetriger Säure und 2 Atomen Schwefelsäure bestehe (Jahresb. 1842, S. 45). Diese Verbindungen hat nun Koene *) in Untersuchung gezogen und er hat durch unwiderlegbare Versuche bewiesen, dass die krystallisirte Verbindung nicht aus concentrirter Schwefelsäure und reinem Stickoxydgas erhalten wird. Dieselbe Erfahrung haben auch Mosander **) und Barreswil ***) gemacht, beide dadurch, dass sie die Säure über Quecksilber mit reinem Stickoxydgas in Berührung brachten, welches dann nicht eher absorbirt wurde, als bis man ein wenig Sauerstoffgas hinzuliess, wodurch sich die krystallisirte Verbindung sogleich bildete. Schon lange Zeit vorher hatte Gay-Lussac dasselbe gefunden und gezeigt, dass diese krystallisirte Verbindung nichts ande-

*) L'Institut, No 573, p. 425.
**) Öfversigt af K. V. Akad. Förhandl. 1844. p. 184.
***) L'Institut, No 575, p. 10.

res ist, als eine Verbindung von Schwefelsäure mit salpetriger Säure. Diese Frage kann also nun als entschieden angesehen werden.

Aber in Betreff der von Rose hervorgebrachten krystallinischen Verbindung von Stickoxyd und wasserfreier Schwefelsäure erklärt Koene, dass auch diese kein Stickoxyd, sondern salpetrige Säure enthalte, wozu er den Beweis von dem von Rose angegebenen und anders schwierig erklärbaren Umstand hernimmt, dass sie bei der Destillation mit Alkohol salpetrigsaures Aethyloxyd liefert. Dies kann jedoch erklärt werden, wenn sich bei derselben Gelegenheit auch schwefelsaures Ammoniumoxyd bildet, was nicht untersucht worden ist. Aber da Koene auf den Grund seiner Versuche behauptet, dass Rose kein reines und von darin abgedunsteter Salpetersäure oder salpetriger Säure freies Stickoxyd gehabt habe, und dass sich wasserfreie Schwefelsäure nicht mit dem Stickoxyd vereinigt, sondern in dem Gas abdunstet, so läugnet er direct Rose's Erfahrung und macht dessen Angabe zu einem reinen Irrthum. Koene gibt nicht an, ob er sich darüber Sicherheit verschafft habe, dass die von ihm angewandte rauchende Säure wirklich wasserfreie $\dddot{S}$ oder nur $\dot{H}\dddot{S}$, welche beide fest und rauchend sind, gewesen sei.

Untersalpetersäure.

Bekanntlich nimmt die Dumas'sche chemische Schule, welche den metaleptischen Ansichten huldigt, an, dass die Verbindung $\ddddot{N}$ sich in manchen Fällen wie ein einfacher Körper verhalte und in mehreren chemischen Verbindungen z. B. 1 Aequivalent Wasserstoff oder 1 Atom Sauerstoff er-

setze. Diese wenig annehmbare Ansicht wird von Koene *) bestritten, welcher mit den Resultaten von mehreren früher angestellten Untersuchungen darzulegen sucht, dass sich, wenn $\overset{.....}{N}$ auf eine nicht sauerstoffhaltige Verbindung von Kohlenstoff und Wasserstoff einwirkt und sich damit vereinigt, das eine Atom Sauerstoff mit dieser zu einem Oxyde verbinde, welches mit der dadurch gebildeten salpetrigen Säure in einer salzartigen Verbindung bleibe, so dass, wenn das zusammengesetzte nicht oxydirte Radical durch R ausgedrückt wird, die Verbindung $RO + \overset{...}{N}$ und nicht $R + \overset{.....}{N}$ entsteht, oder wenn der Körper, auf welchen das $\overset{...}{N}$ einwirkt, Sauerstoff enthält und 1 Aequivalent Wasserstoff verliert, 1 Atom Wasser abgeschieden und eine Verbindung von einem organischen Oxyd mit salpetriger Säure gebildet wird. Wenn, wie dies gewöhnlich der Fall ist, Salpetersäure auf den organischen Körper einwirkt, so geschieht es, dass 1 Atom Sauerstoff aus der Säure 1 Aequivalent Wasserstoff wegnimmt und 1 anderes Atom Sauerstoff daraus den organischen Körper in Oxyd verwandelt, mit dem sich die salpetrige Säure vereinigt. Dies ist ganz dieselbe Ansicht, welche ich zur Erklärung der chemischen Natur dieser neuen Producte angewandt habe, gegen die er jedoch zuletzt einige Bedenklichkeiten aufwirft, hergeleitet von der Anwendung seiner Ansicht von der chemischen Zusammensetzung der dithionigen Säure und

*) In einer der Kongl. Vet. Akademie eingesandten Abhandlung, welche in den Akad. Handl. für 1844 enthalten ist.

der Trithionsäure, welche er mit $\acute{\ddot{S}}$ und mit $\acute{\ddot{S}} + \bar{S}$ ausdrückt, d. h. dass in ihnen 1 Atom von dem Radical 1 Atom Sauerstoff ersetze. Zuletzt kommt er auf einige Betrachtungen über die wahre chemische Natur von $\overset{....}{\bar{N}}$ und schliesst diese mit folgenden Worten: „Wenn $\overset{....}{\bar{N}}$ als $\dddot{\bar{N}} + \overset{.....}{\bar{N}}$ oder als $\ddot{\bar{N}} + 2\overset{.....}{\bar{N}}$ anzusehen wäre, so müsste es in beiden Fällen eine grössere Festigkeit in der Zusammensetzung haben als $\dot{\bar{H}} + \overset{.....}{\bar{N}}$, weil die ersteren aus Stickoxyd mit Salpetersäure gebildet werden können und die Stabilität, nach der Hypothese, auf dem Verwandtschaftsgrade beruht, d. h. dass sie proportional ist dem Vereinigungsstreben zwischen den binären Verbindungen, welche diese Zusammensetzungen ausmachen. Aber da die Erfahrung zeigt, dass die Untersalpetersäure weniger stabil ist als die wasserhaltige Salpetersäure, so kann sie nicht als eine Verbindung von Salpetersäure mit salpetriger Säure oder mit Stickoxyd betrachtet werden."

Die Gründe für diesen Schluss sind nicht richtig, aber der Schluss selbst kann es darum doch sein. Nichts ist gewöhnlicher, als dass ein höherer Oxydationsgrad von einem Radical einen niedrigeren reducirt, wenn ein Zwischengrad zwischen ihnen existirt. So z. B. wird die Eisensäure in dem eisensauren Kali durch Eisenoxydulhydrat zu Eisenoxyd reducirt, ungeachtet der Verbindung der Eisensäure mit dem Alkali, und dies beruht also nicht auf einem Vereinigungsstreben zwischen den Producten, dem Eisenoxyd und Kali, welche nicht existirt. Wasser ist stets eine stärkere Basis als

eine von den Oxydationsgraden des Stickstoffs. Aber nehmen wir den Gegenstand von allgemeineren Gesichtspunkten aus in Betracht, so bekommt Koene's Schluss, dass $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}}$ ein eignes Oxyd sei, einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit. Wir haben nämlich eine grosse Anzahl von Oxyden, welche zwischen $\bar{R}$ und einem höheren Oxydationsgrad von R liegen, entweder ist er $\dddot{\bar{R}}$ oder $\dddot{\bar{R}}$. Dergleichen existiren beim Mangan, Chrom, Wismuth, Antimon, Osmium, Stickstoff, Chlor. Bei einigen Metallen, z. B. Kobalt, Nickel, Blei, Zinn, Palladium, Iridium und Platin existirt er, ungeachtet dieselben keinen höheren Oxydationsgrad haben, und bei den 4 letzteren ist er bald eine Salzbasis und bald eine Säure. Da wir sehen, dass die Natur in Allem allgemeine Gesetze befolgt, welche für den einen wie für den anderen Grundstoff gelten, und es wohl nicht richtig sein kann, die Formeln $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{Mn}}$, $\bar{Cr}$, $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\bar{Co}}$, $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{Ni}}$, $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}$, $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{Pd}}$, $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{Pt}}$, $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{Sn}}$, $\overset{''''}{\bar{Fe}}$ anstatt $\dot{Mn}$, $\ddot{Cr}$, $\dot{Co}$, $\dot{Ni}$, $\dot{Pb}$, $\dot{Pt}$, $\ddot{Sn}$, $\overset{''}{Fe}$ anzuwenden, so scheint daraus zu folgen, dass es richtiger sein müsse, die Zusammensetzung für die damit analogen Verbindungen anderer Grundstoffe z. B. durch $\ddot{N}$, $\ddot{Cl}$, $\ddot{Bi}$, $\ddot{Sb}$ auszudrücken, wodurch die Verbindungsreihen dieser Körper mit dem Sauerstoff für die bis jetzt bekannt gewordenen Oxydationsgrade zur völligen Analogie mit den übrigen Grundstoffen übergeben. Die Oxydationsreihe des Stickstoffs wird dann $\dot{\bar{N}}$, $\dot{N}$, $\dddot{\bar{N}}$, $\ddot{N}$, $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}}$, und in der That finden wir Rose's schwefelsaures Stickoxyd aus $\dot{N}\dddot{S}$ zusammengesetzt, woraus also folgt, dass das Atom von

dem Stickoxyd nicht von $\ddot{\bar{N}}$, sondern von $\dot{N}$ ausgemacht wird. Diese wäre also die allgemeine Zusammensetzung dieser Oxyde in völlig isolirter Form; aber diese Zusammensetzung verhindert keineswegs, dass die Oxyde, deren Bestandtheile loser zusammengehalten werden, wenn sie mit anderen Körpern, z. B. mit Wasser oder Basen, in Berührung kommen, sich in Verhältnissen umsetzen, welche durch das Vereinigungsstreben des hinzugekommenen Körpers bestimmt werden, und dass aus 4 $\ddot{N}$, beim Hinzukommen von einer geringen Quantität Wasser $\dot{H}\dddot{\bar{N}}$ + $\dot{H}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}}$ entsteht, gleichwie wir wissen, dass mehr Wasser, wenn es dieser Verbindung hinzugesetzt wird, das erste Glied darin auflöst, so dass aus 3$\dddot{\bar{N}}$ $\dot{H}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}}$ und 4$\dot{N}$ entstehen. Wie es sich in der Wirklichkeit verhält, kann nicht auf dem Erfahrungswege entschieden werden, aber die letztere von diesen Ansichten, ist vollkommen eben so wahrscheinlich wie die andere, und die Analogie mit der Verbindungsreihe anderer Grundstoffe legt vielleicht eine vergrösserte Wahrscheinlichkeit auf ihre Seite.

Koene hat in derselben Abhandlung auch Untersuchungen über die Einwirkungen von Salpetersäure und Salzsäure auf einander angeführt, durch welche er mit zweckmässigen Versuchen völlig bestätigt hat, was wir früher, nach dem Bekanntwerden von Humphry Davy's Versuchen geschlossen hatten, dass nämlich aus salpetriger Säure und Salzsäure kein Königswasser entsteht, sondern dass dies nur mit $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}}$ und mit $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}}$ geschieht. Sind Salpetersäure und Salzsäure concentrirt, so wirken sie noch mehrere Grade unter dem Gefrirpunkte

auf einander, sind sie mit Wasser gemengt, so ist dazu, je nach der ungleichen Verdünnung, mehr oder weniger Wärme erforderlich, und nach starker Verdünnung bedarf es des Zusatzes eines Körpers, welcher sich mit dem Chlor zu vereinigen strebt. Ich führte im letzten Jahresberichte, S. 69, Baudrimont's Angabe an, dass sich bei dieser Einwirkung eine besondere Verbindung bilde, welche in Gasform davon abdestillirt und durch Kälte condensirt werden kann zu einem Liquidum von orangerother Farbe, welches am einfachsten als aus $\ddot{N} + 2Cl$ zusammengesetzt angesehen werden kann. Dasselbe kann ein Sesquichlorid sein $= 2NCl^5 + 3\dddot{N}$. Koene setzt die Wirklichkeit dieser Verbindung in Frage und behauptet, dass sie nicht gebildet werde wenn reine Säuren angewandt werden.

Schwefel. Bildung der Säure desselben.

Peligot *) hat eine von ihm sogenannte neue Theorie für die Bildung der Schwefelsäure gegeben. Als H. Davy 1812 die krystallisirte Verbindung von Schwefelsäure und salpetriger Säure entdeckte, zog er aus dieser Entdeckung den Schluss, dass ihre Bildung eine nothwendige Bedingung für die Hervorbringung von Schwefelsäure in den Bleikammern sei, und dass sich, wenn Stickoxydgas, schweflige Säure und feuchte Luft zusammen kommen, diese Verbindung bilde, die durch das Wasser in den Bleikammern in Schwefelsäure, Salpetersäure und Stickoxydgas zersetzt werde. Ich zeigte darauf in meinem Lehrbuche der Chemie, dass die Bildung dieser Verbindung dabei ohne besonderen Einfluss ist, dass in der mit

*) Ann. de Ch. et de Phys. XII. 263.

Feuchtigkeit gesättigten Luft der Kammern aus dem Stickoxydgase Dämpfe von salpetriger Säure gebildet werden, die sich durch schweflige Säure, wenn deren Quantität hinreicht, in Stickoxydgas und in wasserhaltige Schwefelsäure verwandelt. Peligot's neue Theorie besteht darin, dass das Stickoxydgas $\overset{....}{\bar{N}}$ aber nicht salpetrige Säure bilde. Ob diese unbedeutende Veränderung in der Theorie begründet ist, hat er keineswegs durch Versuche bewiesen. Es ist wahr, dass sich $\overset{...}{\bar{N}}$ aus Stickoxydgas bildet, wenn dieses trocken ist und wenn der Sauerstoff hinreicht; aber ist der Sauerstoff nicht in hinreichender Quantität vorhanden, so bildet sich entweder $\overset{...}{\bar{N}}$ oder ein Gemenge davon mit $\overset{....}{\bar{N}}$. Peligot scheint die Menge von älteren Versuchen ganz vergessen zu haben, bei denen das Stickoxydgas als eudiometrisches Mittel angewandt wurde, welches man zuletzt ganz fallen liess, aus dem Grunde, weil das Stickoxydgas, wenn es im Ueberschuss vorhanden war, $\overset{...}{\bar{N}}$ und, wenn die Luft im Ueberschuss vorhanden war, $\overset{....}{\bar{N}}$ bildete, und ausserdem noch ein Gemenge von beiden, was immer leicht aus dem verminderten Volum des Luftgemenges zu schliessen war. Wenn nun Wasser hinzukommt und die Luft damit gesättigt ist, so wirkt das Vereinigungsstreben des Wassers, wodurch, wie wir wissen, $\overset{....}{\bar{N}}$ umgesetzt wird. Frägt man nun, wodurch Peligot bestimmt habe, dass es $\overset{....}{\bar{N}}$ und nicht $\overset{...}{\bar{N}} + \dot{H}$ ist, was gebildet wird, so fehlen dafür alle Versuche, und die neue Theorie wird zu der Angabe reducirt, dass wenn $\overset{....}{\bar{N}}$ aus $\dot{N}$ mit trockner Luft im

Ueberschuss entsteht, dasselbe auch mit oder ohne Ueberschuss an Sauerstoff und bei dem Maximum an Feuchtigkeit in der Luft entstehen soll. Die von ihm angeführten Versuche weisen nur aus, dass schweflige Säure alle höheren Oxydationsgrade des Stickstoffs zu Stickoxyd reducirt und Schwefelsäure bildet. Seine neue Theorie ist also wahrscheinlich nicht richtig.

Specifisches Gewicht der wasserhaltigen Schwefelsäure in Gasform.

Bineau *) hat das specifische Gewicht der wasserhaltigen Schwefelsäure in Gasform bestimmt. Er fand es zwischen 2,15 und 2,16. — Wasserfreie Schwefelsäure hat 2,7694 specif. Gewicht in Gasform, und enthält ½ Vol. Schwefelgas und 1½ Vol. Sauerstoffgas; 2 Vol. von diesem Gas vereinigen sich mit 2 Vol. Wassergas zu wasserhaltiger Schwefelsäure, und diese 4 Volumina befinden sich dann in dem Gas der wasserhaltigen Säure von 4 Vol. zu 3 condensirt, denn

2 Vol. Schwefelsäure	5,5388
2 Vol. Wasserstoffgas **)	1,2470

$$\frac{6,7858}{3} = 2,2619.$$

Das Wasser ist also bis auf sein halbes Volum condensirt worden. S. ferner Ameisensäure und Essigsäure.

Phosphor. Arsenikhaltiger.

Dupasquier ***) hat auf den Arsenikgehalt aufmerksam gemacht, welcher bekanntlich oft in dem Phosphor vorkommt und welcher von der unreinen Schwefelsäure herrührt, mit der man die zu sei-

*) Comptes rend. T. XIX, 771.

**) Nach Gay-Lussac's Wägung.

***) Journ. de Pharm. et de Ch. VI, 181.

ner Bereitung angewandten gebrannten Knochen zersetzt hat. Ein arsenikhaltiger Phosphor ist gefärbt, je nach dem ungleichen Gehalt, gelb oder braun, und er ist eine Auflösung von Phosphorarsenik in reinem Phosphor. Lässt man ihn in Wasser liegen, so ist die Haut, mit welcher er sich dann überkleidet, nicht rein weiss, sondern gefärbt, weil das Phosphorarsenik aussen daran zurückbleibt, nachdem die äusserste Schicht den Phosphor durch Oxydation auf Kosten der Luft in dem Wasser verloren hat. Wird diese Haut mit Aether behandelt, so löst sich darin der Phosphor mit Zurücklassung von Phosphorarsenik auf. Man prüft den Phosphor auf Arsenik, indem man ihn zu Säure oxydirt und die Säure mit Schwefelwasserstoff behandelt, wodurch das Arsenik niedergeschlagen wird.

Phosphorwasserstoff.

Ueber die Verbindungen des Phosphors mit Wasserstoff sind sehr wichtige Untersuchungen von Paul Thénard *), einem Sohn des berühmten Chemikers Thénard, angestellt worden. Er fand, dass, wenn man bei der Bereitung des selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffgases mittelst Wasser und Phosphorcalcium das Gas durch eine angemessene Vorrichtung leitet, worin es bis zu —15 oder —20° abgekühlt werden kann, sich ein farbloses Liquidum aus dem Gas condensirt, welches, nachdem sich jenes daraus abgesetzt hat, sein Vermögen sich von selbst in der Luft zu entzünden verloren hat.

Jenes Liquidum ist PH^2; es ist farblos, unter

*) L'Institut, No 537. p. 122. — Journ. f. pract. Ch. XXXIII, 79. — Journ. de Pharm. et de Ch. VI, 174.

10° tropfenförmig flüssig und klar, sehr flüchtig und verdunstet über dieser Temperatur. Es entzündet sich, wenn es mit der Luft in Berührung kommt, und verbrennt mit der gewöhnlichem Flamme des Phosphors. Lässt man es in brennbaren Gasen, z. B. in nicht selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas oder in Wasserstoffgas abdunsten, so werden diese dadurch selbstentzündlich. Dem directen Sonnenlichte ausgesetzt, wird es zersetzt, wobei sich nicht selbst entzündliches Phosphorwasserstoffgas entwickelt und festes pulverförmiges Phosphorhydrür zurückbleibt. Das erstere ist $= PH^3$ und das letztere nach Thénard's Versuchen, welche noch nicht beschrieben worden sind, $= P^2H$. Bekanntlich hat Leverrier das Hydrür $= PH$ gefunden. Da die Zusammensetzung der flüssigen Verbindung aus den relativen Proportionen von festem und gasförmigem Phosphorwasserstoffgas, so wie sie so erhalten werden, hergeleitet worden ist, so wäre es wichtig die Sicherheit der Gründe zu kennen, wonach die feste Verbindung zu P^2H bestimmt worden ist. 5 Aequivalente PH^2 zersetzen sich dabei in 1 Aequivalent P^2H und in 3 Aequivalente PH^3. Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Phosphorchlorür und mehrere andere Körper zersetzen es auf dieselbe Weise. Auch Wasser zersetzt es in ähnlicher Art, aber unvollständig, und ein Theil P^2H dunstet in dem Gase ab, wodurch dies selbstentzündlich wird.

Thénard erklärt also die Selbstentzündlichkeit des Phosphorwasserstoffgases als abhängig von dem darin abgedunsteten PH^2, und dies scheint auch aus dem Umstande zu folgen, dass starke

Abkühlung PH^2 aus dem selbstentzündlichen Gase condensirt und dieses dadurch seine Selbstentzündlichkeit verliert. Verliert ein selbstentzündliches Gas bei der Aufbewahrung seine Selbstentzündlichkeit, während ein gelber Anflug auf der Innenseite des Gefässes gebildet wird, so hat sich das PH^2 durch Licht in PH^3 und in P^2H zersetzt, welches letztere den gelben Anflug bildet. Alles dieses ist aller Wahrscheinlichkeit nach richtig; aber daraus folgt jedoch nicht unbedingt, dass die Selbstentzündlichkeit des Phosphorwasserstoffgases stets und ausschliesslich von dieser Einmengung herrührte, und Thénard hat nicht gezeigt, dass das selbstentzündliche Gas, welches mit Wasserstoffgas gemengt erhalten wird, wenn man Phosphor mit einer Lösung von Kalihydrat in Wasser behandelt, die flüssige Verbindung absetzt. Seine Versuche betreffen nur das Product von der Einwirkung von Wasser auf Phosphorcalcium. Ich habe gezeigt, dass der Phosphor in seinen Verbindungen mit Schwefel zwei Modificationen von gleicher Zusammensetzung hat, von denen die eine sich rasch in der Luft oxydirt und sich dann durch die Wärme, welche dabei entsteht, leicht entzündet. Die andere kann monate- und jahrelang aufbewahrt werden, ohne dass sie sich oxydirt. Diese Verschiedenheit in dem allotropischen Zustande des Phosphors existirt sicher auch in anderen Verbindungen, so dass sie auch bei den Wasserstoffverbindungen stattfinden kann. Es ist selbst möglich, dass in Zukunft ein PH^2 entdeckt wird, welches nicht selbstentzündlich ist. Heinrich Rose hat gezeigt, dass gewisse Chlormetalle das PH^3 absorbiren, sei es das selbstent-

zündliche oder das nicht selbstentzündliche, und dass, wenn es daraus durch Wasser ausgetrieben wird, das Gas sich nicht selbstentzündlich abscheidet, selbst wenn es das absorbirte Gas vorher war; wird es aber daraus mit Ammoniak ausgetrieben, so scheidet es sich selbstentzündlich ab, selbst wenn es das absorbirte Gas vorher nicht war. — Dies erklärt Thénard so, dass das Ammoniak bei seiner Vereinigung mit dem Chlorid eine so hohe Temperatur hervorbringt, dass das nicht selbst entzündliche Gas durch diese Temperatur entzündet wird. Ist diese Erklärung richtig? Dies verdient untersucht zu werden, und wir müssen hoffen, dass der ausgezeichnete Chemiker, von dem diese Erfahrung herstammt, die Richtigheit prüfe. Dies ist von Wichtigkeit; denn wenn das, was Thénard über die Wirkung des Ammoniaks angibt, nicht richtig angewandt ist, so ist es klar, dass es ein selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas gibt, welches diese Eigenschaft nicht von darin abgedunstetem PH^2 hat.

Wir kommen auf diese Verbindung beim Phosphorcalcium wieder zurück.

Phosphorstickstoff.

Balmain *) gibt folgende leichte Bereitungsmethode des Phosphorstickstoffs an. Man legt Quecksilberchlorid-Amidid in einen Glaskolben, erhitzt gelinde und wirft Phosphor in kleinen Stücken nach einander hinein, so lange er darauf einzuwirken scheint. Die Masse wird von Zeit zu Zeit umgerührt und zuletzt so erhitzt, dass der Kolben im Boden fast glüht. Dadurch

*) Lond. and Ed. Phil. Mag. XXIV, 192.

verflüchtigen sich Salmiak, ein Ueberschuss an Phosphor und Quecksilber, während Phosphorstickstoff zurückbleibt.

Chlor. D r a p e r *) hat die Versuche genauer beschrieben, aus denen er den Schluss zog, dass Chlorgas durch Sonnenlicht eine permanente Veränderung erfährt (Jahresb. 1845, S. 57). Er bereitete Chlorgas beim Feuerlichte in zwei gleichen Röhren über einer gesättigten Lösung von Kochsalz. Er liess dann das eine im Dunkeln und stellte das andere einige Minuten lang ins directe Sonnenlicht. In beiden Röhren wurde dann das Gas mit Wasserstoffgas vermischt. Im Dunkeln stieg das Liquidum in keinem von beiden; wurden sie aber in ein Fenster mit schwachem Tageslichte von Norden gestellt, so condensirte sich das Gas allmälig in dem Rohr, welches vorher dem Sonnenlichte ausgesetzt gewesen war, aber es dauerte mehrere Stunden lang, ehe sich eine Verminderung des Volums in dem anderen zu zeigen anfing. D r a p e r erklärt dies so, dass sich ein Theil von der Lichtmaterie mit dem Chlor vereinige und latent werde, und nennt dieses tithonized Chlorine. Aber das, was sich so mit dem Chlor verbunden hat, reicht jedoch nicht hin, eine Vereinigung im Dunkeln hervorzubringen, sondern es muss diese durch neues in geringer Menge hinzukommendes Licht unterstützt werden. Wird das Gemenge von Chlorgas und Wasserstoffgas dem zerstreuten Lichte ausgesetzt, so geht immer eine kurze Zeit darauf hin, ehe das salzige Liquidum zu steigen beginnt. Diese Zeit ist es,

*) Lond. and Edinb. Phil. Mag. XXV, 1.

in welcher das Chlor tithonisirt wird, worauf das Liquidum anfängt zu steigen, erst langsamer und dann gleichmässig für eine gleiche Zeit. Ein solches Gemische in einem graduirten Rohr, welches 10 Minuten lang Tageslicht bedurfte bis das Gas anfing sein Volum zu vermindern, wurde im Dunkeln dem Lampenlichte ausgesetzt, wo es dann zur Erhöhung des Liquidums für den ersten Grad 180, für den zweiten 165, für den dritten 130, für den vierten 93 und für die folgenden Grade *gleich viele* Sekunden, nämlich 93, erforderte.

Die Eigenschaft welche das Chlorgas durch das directe Sonnenlicht erhält, behielt es bei seinen Versuchen noch, als es eine Woche lang im Dunkeln aufbewahrt worden war. Dass das Chlor die Lichtmaterie absorbire und behalte, davon ist er so überzeugt, dass er dies auf folgende Art zu beweisen sucht: Von zwei Eprouvetten, von ungleichem Durchmesser, wurde die engere in die weitere gestellt und beide mit Salzlösung gefüllt, in welcher sie in einer Gaswanne umgekehrt und dann im Dunkeln *zuerst mit* Chlorgas und darauf mit Wasserstoffgas gefüllt wurden. Wurden sie dann in zerstreutes Licht gebracht, so stieg das Liquidum viel rascher in der äusseren als in der inneren, weil das Chlor seiner Meinung nach in der äusseren einen Theil von dem Lichte zurückgehalten hatte, welches zur Tithonisirung des Chlors in der inneren erforderlich ist.

Es ist immer das dunkelblaue Licht, welches diese Wirkungen am stärksten hervorbringt, und nach Draper's Versuchen steht die Wirkung

der verschiedenen Strahlen im Farbenbilde in folgendem Verhältnisse:

Aeusserstes Roth	0	Indigo	66,6
„ Orange	1,0	Grenze zum Violett	50,0
„ Grün	1,9	Violett daran	44,4
Grenze von Grün zu Blau	25,0	Violett weiter davon	20,0
Blau	42,9	Aeusserstes Violett	18,1.

Er hat durch directes Sonnenlicht die allotropische Verwandlung des Phosphors in rothen, in Krystallen sublimirbaren nachgemacht, und findet, dass sie von derselben Art sei, nämlich ein tithoniced Phosphorus.

Neue Verbindung von Schwefel mit Chlor und mit Sauerstoff.

Wir kennen bekanntlich zwei Verbindungen von Chlorschwefel mit Schwefelsäure, nämlich das Acichlorid, $S\text{Cl}^3 + \dddot{S}$, und das Quinquaci-Chlorid $= S\text{Cl}^3 + 5\dddot{S}$. **Millon** hat noch eine andere entdeckt, welche aber nicht zwischen diesen beiden liegt, sondern aus 1 Atom Schwefelsäure und 1 Atom Schwefelsuperchlorür besteht, d. h. *Schwefelaci-Chlorür* ist $= S\text{Cl}^2 + \dddot{S}$. Diese Verbindung ist schwierig rein zu erhalten. Sie bildet sich, wenn man einen mit Chlor so viel als möglich gesättigten Chlorschwefel mit Chlorgas im Maximum von Feuchtigkeit behandelt, wobei sich das neugebildete Acichlorür in farblosen Krystallen absetzt. Man füllt eine Flasche von 4 bis 5 Liter Inhalt mit Chlorgas, welches vorher durch Wasser geht, giesst dann 20 bis 30 Grammen von dem Chlorschwefel und 2 bis 3 Grammen Wasser hinein. Dann wird die Flasche wohl verschlossen, gut umgeschüttelt und vier bis fünf Stunden lang in ein

*) Journ. de Pharm. et de Ch. VI, 413.

Gemische von Kochsalz und Schnee gestellt. Das Chlor verwandelt sich dabei in Salzsäuregas, welches nachher durch trockne Luft herausgetrieben wird, worauf man die Flasche von Neuem mit feuchtem Chlorgas füllt, gut umschüttelt und abkühlt. Dies wird so oft wiederholt, bis sich der Chlorschwefel in eine Masse von Krystallen verwandelt hat, die aber noch mit Chlorschwefel durchtränkt ist. Unter dieser Masse befindet sich dann ein schwereres, gelbliches Liquidum, worüber keine weitere Mittheilungen gemacht worden sind. Um nun die krystallisirte Verbindung zu reinigen, wird Chlorgas in die Flasche geleitet, welches vorher über Schwefelsäure getrocknet worden ist. Dieser Chlorstrom muss 10 bis 12 Stunden lang unterhalten werden, während man mit einer glühenden Kohle, die man unter die Flasche hält, die Krystalle von der erwärmten Stelle an eine kältere treibt, um während des Durchgangs in Gasform so viel wie möglich die Einwirkung des Chlors zu vollenden und die Krystalle von Chlorschwefel zu befreien, was jedoch nicht so vollständig glückt, dass nicht einige Procente darin zurückbleiben. Diese Verbindung krystallisirt theils in feinen Nadeln und theils in breiten rhomboidalen Blättern. Sie erhält sich nicht beim Zusammentreffen mit Wasser, indem sie dadurch sogleich zersetzt wird mit einer schwachen Explosion, so dass es unmöglich war, sie in dieser Form zu analysiren. Wird sie aber in ein gehörig trocknes und an einem Ende zugeblasenes Rohr gebracht, dessen anderes Ende dann ausgezogen und zugeschmolzen wird, und darin nun sich selbst überlassen, so findet man sie

nach 2 bis 3 Monaten halbgeschmolzen und breiig geworden, und nach 3 Monaten hat sie sich in ein klares Liquidum verwandelt, welches sich in dem Maasse, wie der Chlorschwefel vollkommen davon abgeschieden ist, fast völlig farblos zeigt. Im entgegengesetzten Falle hat dies Liquidum einen Stich ins Gelbe. Dies scheint nur eine isomerische Veränderung zu sein, indem sich nichts daraus abscheidet, weder in Gasform noch in fester Form. Dieses Liquidum erhält sich bei — 18° flüssig und sinkt wie ein Oel in Wasser unter, von dem es dann allmälig zersetzt wird in Schwefelsäure, schweflige Säure und in Salzsäure, 1 Atom von jeder der ersteren und 2 Aequivalente von der letzteren. Für die Analyse wurde es durch Salpetersäure zersetzt.

Chlorwasser. Riegel und Walz *) haben das Vermögen des Wassers untersucht, bei verschiedenen Temperaturen mit ungleichen Volumen Chlorgas gesättigt zu werden, und ihre Versuche stimmen mit denen nach Pelouze im Jahresberichte 1844, S. 61. mitgetheilten bis in die gewöhnlichen Grenzen der Beobachtungsfehler überein. Ich will hier die Resultate beider anführen, reducirt auf eine vergleichbare Form, wobei das Volum des Wassers = 1 ist.

		Pelouze			R. und W.		
0°	Temperatur	1,75	bis	1,80	1,50	bis	1,60
+ 5°	„	—	„	—	2,05	„	2,10
8°	„	—	„	—	2,50	„	2,60
9°	„	2,70	„	2,75	2,65	„	2,70
10°	„	2,70	„	2,75	2,90	„	3,00

*) Jahrb. für pr. Pharmacie, IX, 154.

	Pelouze			R. und W.		
12° Temperatur	2,50	„	2,60	2,65	„	2,75
14° „	2,50	„	2,60	2,60	„	2,65
16° „	2,45	„	2,50	2,35	„	2,40
30° „	2,00	„	2,10	1,80	„	1,85.

Für den Apotheken-Bedarf empfehlen sie das Wasser bei + 12° zu sättigen und es dann in dem Aufbewahrungsraum in ungefähr dieser Temperatur zu erhalten. Ein guter Korkstöpsel ist nach ihrer Ansicht eben so gut wie Glasstöpsel (der erstere pflegt jedoch gewöhnlich gebleicht zu werden). Zur Bestimmung des Chlorgehalts im Chlorwasser halten sie die Indigo-Probe für die bequemste, aber am sichersten, dass man eine gewogene Quantität von Quecksilber im Ueberschuss mit dem Chlorwasser schüttelt, bis dessen Geruch nach Chlor verschwunden ist, worauf dann das vermehrte Gewicht des Quecksilbers den Chlorgehalt ausweist. Wird die davon abfiltrirte Flüssigkeit nachher mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, so ist ein Theil von dem Chlorgehalt oxydirt gewesen und Salzsäure durch Zersetzung des Wassers gebildet worden. Die Grösse dieser Zersetzung weist das Gewicht des Chlorsilbers aus. Der oxydirte Theil kann chlorige Säure gewesen sein, weil sich dieselbe nach ihren Versuchen in der Kälte und in verdünntem Zustande neben Salzsäure erhält.

Jod. Neues Oxyd davon.

Bekanntlich war die Oxydationsreihe des Jods bisher höchst unvollkommen bekannt. Wir haben allerdings niedrigere Oxydationsgrade als die Säure vermuthet, aber sie konnten niemals auf eine befriedigende Weise dargestellt werden.

Dies ist nun Millon *) geglückt, indem er ein Jodoxyd in isolirtem Zustande dargestellt hat, und ausserdem eine Verbindung, in welcher offenbar ein noch niedrigerer Oxydationsgrad enthalten ist.

Er hat den Einfluss der Salpetersäure und der Schwefelsäure auf Jod und auf Jodsäure untersucht, und dabei stiess er auf diese neuen Verbindungen. Ich will in der Mittheilung die Ordnung seiner Versuche befolgen.

Salpetersäure, welche mit 4 Atomen Wasser verbunden ist, übt keine Wirkung auf Jod aus. Mit 3 und mit 2 Atomen oxydirt sie das Jod in der Wärme und bildet Jodsäure, welche in kleinen Warzen anschiesst $= 3\ddot{\ddot{J}} + \dot{H}$.

Enthält aber die Säure weniger als 2 Atome Wasser, so greift sie das Jod in der Kälte an, wenn dieses fein zertheilt ist, wie es am besten erhalten wird, wenn man Jodkalium mit Chlorjod niederschlägt. Man reibt das gut von Wasser befreite Jod mit ungefähr seiner zehnfachen Gewichtsmenge solcher concentrirter Salpetersäure in einem Mörser zusammen. Nach kurzer Zeit hat das Jod sein Ansehen gänzlich verändert und sich in ein gelbes Pulver verwandelt. Dann wird die Säure abgegossen, wenn sie sich geklärt hat, und durch eine neue eben so grosse Quantität wieder ersetzt, die man damit zusammenreibt und nach dem Klären davon wieder abgiesst. In dieser Säure ist dann viel Jodsäure aufgelöst enthalten. Das gelbe Pulver ist salpetersaures Jodoxyd.

Um dieses salpetersaure Jodoxyd von der freien Säure zu befreien, verstopft man das Rohr eines

*) Ann. de Ch. et de Phys. XII, 330. 336. 353.

Trichters mit Asbest, legt die Masse in den Trichter und lässt sie darin abtropfen. Weiter kommt man nicht, und das Salz kann nicht ohne Zersetzung weiter behandelt werden. Durch Wärme und durch Wasser wird es in Salpetersäure, Jodsäure und in Jod zersetzt, und durch Salpetersäure wird das Jodoxyd darin, selbst in der Kälte, in Jodsäure verwandelt, wenn ihre Einwirkung einige Stunden lang fortgesetzt wird.

Man nimmt dann die Masse aus dem Trichter, legt sie auf einen trocknen Ziegelstein und lässt sie darauf so lange in der Luft liegen, bis sie nicht mehr von Salpetersäure raucht. Wenn sie nicht mehr raucht, so bringt man sie in einen Exsiccator über trocknes Kalkhydrat, bis man sieht, dass sich ihr Ansehen nicht mehr verändert. Dann hat ein mässiger Wassergehalt, der bei dem Verweilen in der Luft aufgesogen worden war, das Jodoxyd von der Säure abgeschieden, welche darauf verdunstete und von dem Kalk eingesogen wurde. Hierauf wäscht man sie auf einem Filtrum zuerst mit Wasser, um Säure zu entfernen, und dann mit schwachem Alkohol, um abgeschiedenes freies Jod wegzunehmen, worauf man sie über Schwefelsäure trocknet. — Auf diese Weise erhält man jedoch nicht mehr als $\frac{1}{10}$ vom Gewicht des Jods an Jodoxyd; das Uebrige verwandelt sich in Jodsäure, welche von der Salpetersäure aufgelöst wird.

Die Behandlung der Jodsäure mit Schwefelsäure gibt eine reichere Ausbeute. Das Studium des Verhaltens der Schwefelsäure zu Jodsäure ist wichtig auch wegen den verschiedenen Meinungen, welche darüber geäussert worden sind. Gay-

Lussac fand keine Verbindung zwischen diesen Säuren. H. Davy entdeckte und beschrieb eine Verbindung, welche Serullas nicht darzustellen vermochte, und nachher haben viele Chemiker Davy's Erfahrung für einen Irthum gehalten. Millon hat gezeigt, dass sie kein Irthum war und er hat mehrere Verbindungen dargestellt.

Die Jodsäure löst sich in siedender concentrirter Schwefelsäure auf, und kühlt man sie dann sogleich ab, damit keine Jodsäure zersetzt wird, so erhält man Verbindungen zwischen beiden Säuren. Setzt man aber das Erhitzen fort, so geht Sauerstoffgas weg und man erhält Verbindungen von Schwefelsäure mit Jodsäure und Jodoxyd, und wird das Erhitzen noch mehr verstärkt, so werden diese zersetzt, indem sich Jod entwickelt, und andere neue Verbindungen gebildet werden.

Man erhitzt 150 Th. concentrirter Schwefelsäure in einem Platintiegel bis nahe zum Sieden und rührt 30 Th. fein zertheilter Jodsäure in kleinen Portionen nach einander hinein. Mehr löst sich nicht darin auf. Nach der Auflösung wird der Tiegel sogleich vom Feuer genommen und eine Stunde lang stehen gelassen. Setzt sich dabei ein gelbes Pulver ab, was häufig in Folge einer zu starken Erhitzung stattfindet, so wird die Säure davon abgegossen und dann unter einer dicht schliessenden Glocke stehen gelassen. Während 5 bis 6 Stunden setzt sich nun ein weisser pulverförmiger Körper daraus ab, von dem man, wenn er sich zu vermehren aufgehört hat, die Säure abgiesst, indem man das weisse Pulver auf einen trocknen Ziegelstein legt, den man in einen Exsiccator mit einer möglichst kleinen

Glocke und mit einer möglichst grossen Oberfläche von Schwefelsäure stellt. Diese pulverförmige Verbindung wird durch Wasser zersetzt, welches Schwefelsäure und Jodsäure von einander trennt und auflöst. Die Verbindung besteht aus $\ddot{\ddot{J}} + 3\dddot{S} + 2\dot{H}$.

Nach einigen Tagen fängt eine andere Verbindung an sich abzusetzen; aber es sieht aus, als würden mehrere gebildet, eine nach der anderen, welche immer weniger Schwefelsäure im Verhältniss zur Jodsäure enthalten. (Wahrscheinlich geschieht die Absetzung derselben aus dem Grunde, dass die Schwefelsäure Gelegenheit hat, immer mehr Feuchtigkeit aufzunehmen.

Aus einer Lösung von Jodsäure in warmem $\dot{H}^3\dddot{S}$ setzt sich die angeführte Verbindung $= \ddot{\ddot{J}}\dddot{S}^3$ ab, aber sie enthält 10 Atome Wasser $= \dot{H}\ddot{\ddot{J}} + 3\dot{H}^3\dddot{S}$.

Wird bei dem Auflösen der Jodsäure in fast siedender concentrirter Schwefelsäure die Erhitzung fortgesetzt, bis einige Sauerstoffgasblasen weggegangen sind, so setzt das Liquidum beim Erkalten eine reichliche Menge schwefelgelber Blätter ab, von denen man die Säure abgiesst, und welche man dann auf einem Ziegelstein trocknet, wie vorhin angeführt wurde. Diese Blätter bestehen aus 1 Atom Schwefelsäure, 4 Atomen Jodsäure, 1 Aequivalent Jodoxyd und 1 Atom Wasser. Millon hat sich in Betrachtungen eingelassen, wie diese Verbindung angesehen werden soll, welche mit der allgemeinen Annahme schliessen, dass sie eine eigenthümliche Verbindungsart sei, welche den elektronegativen Oxyden an-

gehöre. Ohne dies bestreiten zu wollen, will ich doch zeigen, dass es eine ziemlich einfache Weise gibt, sie in Uebereinstimmung mit anderen Verbindungen zu betrachten, wo Säure und Basis vorhanden sind, wenn man das Aequivalent des Jodoxyds $= \overset{....}{\overline{J}}$ in 2 Atome theilt, aus den Gründen, welche ich bei der Salpetersäure angeführt habe. Dann wird die Formel $= J\dddot{S} + J\overset{.....}{\overline{J}}{}^{3} + \dot{\overline{H}}$.

Lässt man die Entwickelung von Sauerstoffgas beim Auflösen der Jodsäure 7 bis 8 Minuten lang fortdauern, so wird die Flüssigkeit gelb und setzt beim Erkalten gelbe Krystalle ab, welche gelber sind als die vorhin angeführten Blätter. Sie enthalten 1 Atom Jodsäure weniger als diese und sind $J\dddot{S} + J\overset{.....}{\overline{J}}{}^{2} + \dot{\overline{H}}$.

Diese beiden Salze werden durch Wasser zersetzt in Schwefelsäure, Jodsäure und in abgeschiedenes Jod. Sie sind leicht löslich in erhitzter Schwefelsäure, aber unlöslich in kalter, und setzen sich beim Erkalten sogleich wieder daraus ab.

Setzt man die Erhitzung so lange fort, bis zuletzt Jod anfängt mit dem Sauerstoffgas wegzugehen, so entstehen anders zusammengesetzte Verbindungen derselben Art, welche ebenfalls gelb sind, aber häufig gemengt. Vorzüglich von zweien derselben hat er die Zusammensetzung bestimmt. Die eine bildete gelbe Warzen und bestand aus $2J\dddot{S} + \dot{\overline{H}}$. Die andere bildete orangegelbe krystallinische Krusten und setzte sich erst nach Verlauf eines Tages ab. Ihre Zusammensetzung drückt er mit $J^{5}O^{19} + 10\dddot{S} + \dot{\overline{H}}$ aus. Wir kommen weiter unten darauf wieder zurück.

Da in diesen Fällen bei der Zersetzung der Jodsäure durch Hitze und durch die Einwirkung der Schwefelsäure niedrigere Oxydationsgrade hervorgebracht worden sind, so wäre Veranlassung vorhanden gewesen, zu versuchen, ob es nicht durch ungleiche Zusätze von Jod zu der Lösung von Jodsäure in Schwefelsäure bei einer weniger hohen Temperatur glückt, Verbindungen der Schwefelsäure mit noch niedrigeren Oxydationsgraden des Jods hervorzubringen.

Die beiden neuen Oxydationen des Jods, welche **Millon** hervorgebracht hat, nennt derselbe *Acide hypojodique* = $\overset{....}{\bar{J}}$ und *Acide sous-hypojodique* *) = J^5O^{19}. Sie haben also Namen von Säuren erhalten, ungeachtet sie hier als schwache Basen auftreten und ihnen, wie wir sehen werden, die Eigenschaft sich mit Alkalien zu vereinigen fast ganz mangelt. Der Name der ersteren ist mit dem von $\overset{....}{\bar{N}}$, Acide hyponitrique, analog gewählt worden. Aber es ist ein falscher Begriff, sie eine Säure zu nennen. Da die proportionale Chlorverbindung den Namen Chloroxyd erhalten hat, so muss sie Jodoxyd genannt werden. Was die letztere Verbindung anbetrifft, so ist es nicht leicht einzusehen, wie sie als ein besonderer Oxydationsgrad betrachtet werden könnte. Man müsste dann die ganze Anzahl der Oxyd-Oxydule z. B. der Metalle als solche betrachten,

*) Eine Zusammensetzung von sous und hypo, zwei gleichbedeutenden Worten aus verschiedenen Sprachen, kann wohl schwerlich von Jemand gebilligt werden, welcher darauf Werth legt, dass die Bildung unserer Nomenklatur nach richtigen Principien geschehe.

4J das erste Glied in J verwandelt wird, oder so viel, dass von 4JJ+ ein Aequivalent Jod erhalten wird. Nachdem sich das Jodsublimat nach dieser Zeit nicht mehr vermehrt, wird der Rückstand aus dem Rohr herausgenommen, mit Wasser und dann mit Alkohol gewaschen und getrocknet.

Er ist ein mehr oder weniger hellgelbes Pulver. Das mit Salpetersäure bereitete Oxyd ist tiefer gelb, wie Schwefel. Dem Sonnenlicht ausgesetzt verändert es sich nicht oder doch nur äusserst unbedeutend. Es verändert sich weder durch die Luft noch durch deren Feuchtigkeit und es ist auf keine Weise hygroscopisch. (Ich besitze seit $1\frac{1}{2}$ Jahr eine mir gütigst von dem Entdecker mitgetheilte Portion Jodoxyd, und sie hat sich noch unverändert erhalten). Zwischen + 170° und 180° zersetzt es sich in Jod und in Jodsäure. Von kaltem Wasser wird es weder aufgelöst noch verändert, aber durch siedendes Wasser wird es ziemlich rasch in Jodsäure und in Jod zersetzt. Durch Alkohol wird es ebenfalls weder aufgelöst noch verändert. Es löst sich nicht in kalter Schwefelsäure; aber in der Wärme wird es davon aufgelöst und aus der Lösung schiesst beim Erkalten schwefelsaures Jodoxyd = $\dot{J}S^2 + \dot{H}$ an. Salpetersäure löst es in der Kälte nicht auf, aber sie zersetzt es in der Wärme gleichwie Wasser. Salzsäure bildet damit Chlorjod und Chlor. Eine Lösung von Kali in Wasser verwandelt sich damit sogleich in Jodkalium und in jodsaures Kali; aber von in einem sehr concentrirten Alkohol aufgelösten Alkali bindet es ein wenig Alkali und wird dadurch ziegelroth, worauf es bald zerstört

wird, wenn man nicht die Lösung sogleich abgiesst, die Kaliverbindung auspresst und über Schwefelsäure trocknet. Lässt man es in der Flüssigkeit liegen, so färbt es sich bald gelb und dann ist es die oben angeführte Verbindung von Kali mit dem Doppeloxyd, aus dem dieses mit Säure abgeschieden werden kann.

Der Gehalt an Sauerstoff in diesen Verbindungen ist dadurch bestimmt worden, dass eine gewogene Quantität von der Verbindung durch gewogene, wasserfreie Kalkerde in höherer Temperatur getrieben wurde, wobei das Jod mit der Kalkerde verbunden zurückblieb, so wie auch die Schwefelsäure, wenn schwefelsaure Verbindungen untersucht wurden, und wobei das Wasser in ebenfalls gewogener Schwefelsäure aufgefangen wurde. Der Verlust an Gas war Sauerstoff, dessen Gewicht ausserdem, verglichen mit dem aufgesammelten so wohl übereinstimmte, wie bei Versuchen dieser Art verlangt werden kann. Die Analyse des mit Salpetersäure bereiteten Jodoxyds gab folgende Resultate:

1,187 Gr. Oxyd verloren 0,233 Gr. Sauerstoff = 20,48 Proc.
0,847 „ „ „ 0,171 „ „ = 20,08 „

Nach der Rechnung muss der Verlust 20,17 Proc. betragen. Die Analyse ist also hinreichend genau. Aber wenn das Jod seinen Sauerstoff verliert und sich in höherer Temperatur mit der Kalkerde vereinigt, so wird für jedes Aequivalent Jod 1 Atom Sauerstoff aus der Erde ausgetrieben. Ob dieser Abzug gemacht worden ist, kommt mit keinem Wort an irgend einer Stelle in der Abhandlung vor. Es darf nicht vermuthet werden, dass ein mit allem Recht so be-

rühmter Chemiker, wie Millon, diesen Abzug vergessen hätte; aber es hätte ausgesprochen werden müssen, dass er geschehen sei, weil im entgegengesetzten Falle das Jodoxyd = $\ddot{J}$ und das Doppeloxyd = $J + 4\ddot{J}$ sein würde.

Verhalten der Jodsäure als Oxydationsmittel.

Millon *) hat ferner die Wirkungen der Jodsäure als Oxydationsmittel studirt, als welches sie insbesondere kräftig auf organische Zusamensetzungen wirkt. Diese Versuche, wiewohl sie nur in allgemeinen Ausdrücken mitgetheilt worden sind, haben ein besonders hohes wissenschaftliches Interesse. Dieses Studium hat er mit dem einfachsten denkbaren Beispiel angefangen, nämlich mit der Verwandlung der Oxalsäure in Kohlensäure, und er hat es unter einer Menge von verschiedenen Umständen studirt. Die Oxalsäure verwandelt sich ganz und gar in Kohlensäure, während die Jodsäure zu Jod reducirt wird. Ist die Quantität von Jodsäure zur Zersetzung der Oxalsäure hinreichend, so beschleunigt ein Ueberschuss an Jodsäure die Operation nicht. Die verschiedene Quantität von Wasser scheint keine besondere Wirkung darauf zu haben, aber die Temperatur übt eine desto grössere darauf aus. Zwischen + 18° und + 22° schlägt sich erst nach 3 oder 4 Stunden Jod nieder, und es gehen 5 bis 6 Tage darauf hin, ehe die Oxalsäure zerstört worden ist. Bei + 10° hat nach 24 Stunden keine sichtbare Wirkung stattgefunden, aber bei + 60° ist die Oxalsäure in wenigen Minuten zerstört.

*) Journ. de Pharm. et de Ch. VI, 171. — Ann. de Ch. et de Phys. XIII, 29.

Das Licht hat ebenfalls einen unmittelbaren Einfluss darauf. Ein Gemenge, welches bei + 10° unwirksam steht, beginnt sogleich Kohlensäuregas zu entwickeln, wenn die Sonne darauf fällt, selbst lange Zeit vorher, ehe sich die Temperatur bemerkbar erhöhen konnte. Die Operation geschieht dann eben so rasch, wie bei Tageslichte in einer Temperatur von + 25°.

Aber auch die katalytische Kraft bestimmt hier die chemische Wirkung, wenn keine Wärme angewandt wird. Wenn von zwei gleichen Gemengen, die gleichviel Gas in einerlei Zeit geben, das eine mit Platinschwamm vermischt wird, so kann dieses in einerlei Zeit ungefähr 60 Mal so viel Gas geben, wie das andere. Platinblech übt diese Wirkung nicht aus. Die Quantität von Platinschwamm hat einen bedeutenden Einfluss, aber die Verdoppelung seiner Quantität vermehrt die Wirkung nicht um mehr als um ¼. Hineingelegtes Jod vermehrt die Wirksamkeit bemerkbar, daher wird auch die Operation sichtbar beschleunigt, wenn sich Jod darin niederzuschlagen anfängt. Kohlenpulver hat eine ähnliche Wirkung.

Dagegen besitzt Cyanwasserstoffsäure die Eigenschaft den Fortgang der Oxydation ganz aufzuheben. Ein Gemenge von 10 Grammen Oxalsäure und 20 Gr. Jodsäure in 50 Gr. Wasser aufgelöst, wurde, als es in völliger Zersetzung begriffen war, mit 10 Tropfen Blausäure vermischt, welche 15 Procent von ihrem Gewicht an wasserfreier Blausäure enthielt. Die Entwickelung von Kohlensäuregas hörte sogleich auf, so dass sie nicht einmal bei + 60° bis 80° wieder hervorgerufen werden konnte. Es erhielt sich

14 Tage lang unverändert. Aber nach 3 Wochen hatte die Cyanwasserstoffsäure Jodcyan gebildet, und dann fing die Gasentwickelung von Neuem wieder an. Bei dieser Gelegenheit bildet sich auch ein wenig Jodwasserstoffsäure, welche sich ungeachtet der Gegenwart von Jodsäure unverändert erhält, wovon aber die Einmengung von Jodcyan die Ursache ist, indem dieses für deren wechselseitige Zersetzung ein ähnliches Hinderniss ist, wie die Cyanwasserstoffsäure für die Oxydation der Oxalsäure.

Die Einwirkung der Jodsäure auf ternäre und quaternäre oxydirte Körper ist den unregelmässigsten Verschiedenheiten unterworfen. Gewisse davon werden gänzlich zu Kohlensäure und zu Wasser zerstört, andere geben intermediäre Verbindungen, und andere werden gar nicht dadurch zerstört. Es ist klar, dass, wenn dies Verhalten einmal specifisch ausgemittelt sein wird, Auswege zur Abscheidung, Reinigung u. s. w. gewonnen werden können, von welchen wir noch keinen Begriff haben.

Millon hat die von ihm mit Jodsäure geprüften Körper in drei Klassen getheilt. Die *erste* wird von denen ausgemacht, welche, wie die Oxalsäure zersetzt werden, als Ameisensäure, Weinsäure, Citronensäure, Mekonsäure, Milchsäure, Schleimsäure, Stärke, Zucker, Dextrin, Gummi, Milchzucker, Salicin. Bei allen diesen wird die Veränderung durch Cyanwasserstoffsäure unterbrochen, selbst bei + 100°, aber Platinschwamm und Sonnenlicht beschleunigen sie. Die *zweite* umfasst diejenigen, welche die Jodsäure mit einer so positiven Kraft zersetzen, dass diese nicht durch

Cyanwasserstoffsäure aufgehoben wird. Dahin gehören Aceton, Gerbsäure, Galläpfelsäure, Kreosot, Morphin, Albumin, Fibrin, Gluten. Die dritte wird gar nicht durch Jodsäure oxydirt, z. B. Essigsäure, Buttersäure, Camphersäure, Leim, Harnstoff.

Wasserhaltige Jodsäure.

In Bezug auf Millon's Angabe (Jahresb. 1845, S. 76), dass Jodsäure mit 1 Atom Wasser krystallisirt, während Rammelsberg (Jahresb. 1841, S. 65) angegeben hatte, dass sie wasserfrei sei, hat der letztere *) eine neue Untersuchung angestellt, wobei er gefunden hat, dass die regelmässig krystallisirte Säure 1 Atom Wasser enthält. Aber in der in kleinen Schuppen gefällten Säure fand Rammelsberg 92,28 Jodsäure, 5,37 Schwefelsäure und 1,20 Wasser. Sie war also wasserfreie Jodsäure, verunreinigt durch wasserhaltige Schwefelsäure. Es bleibt jedoch immer noch die Frage übrig, ob die von Millon angegebene $\dddot{I}\dot{H}$ existirt, worüber Rammelsberg nichts anführt.

Bor. Verbindung desselben mit Stickstoff.

Balmain **) hat bemerkt, dass alle die Körper, welche er als durch Säuren unzerstörbare Verbindungen von Borstickstoff mit Metallen beschrieben, und welche er nach der Behandlung der primitiven Verbindungen mit Königswasser und Salzsäure erhalten hat, nichts anderes als Borstickstoff sind, und das Königswasser das Metall aus der Verbindung auszieht. Aber diese Verbindungen mit Metallen können doch existiren und wieder hergestellt werden, wenn man den

*) Poggend. Ann. LXII, 446.
**) Lond. and Edinb. Phil. Mag. XXIV, 191.

Borstickstoff mit dem Metall erhitzt. Als beste Bereitungsmethode des Borstickstoffs gibt er jetzt folgende an: 12 Theile Quecksilbercyanid, $1\frac{1}{2}$ Th. wasserfreie Borsäure und 1 Th. Schwefel werden vermischt und erhitzt.

Er gibt ferner an, dass es zwei Borstickstoffe gibt, von denen der eine zwar nicht in der Weissglühhitze zerstört wird, sich aber durch Wasser bei gewöhnlicher Temperatur und durch Salzsäure zersetzt. Er phosphorescirt nicht beim Erhitzen. Dieser ist es, welcher erhalten wird, wenn man Borsäure und Mellan zusammen erhitzt. Der andere, welcher Salpetersäure und Königswasser verträgt, und welcher vor dem Löthrohre so stark phosphorescirt, ist derjenige, welcher nach der Behandlung der Borstickstoffmetalle mit Königswasser zurückbleibt.

Kohlenstoff und Verbindungen desselben. Elaylgas.

Ebelmen*) gibt als vortreffliche und leichte Bereitungsmethode des Elaylgases (ölbildenden Gases) folgende an: Man erhitzt in einem angemessenen Apparate ein Gemenge von 3 Theilen geschmolzener und dann fein geriebener Borsäure und 1 Th. wasserfreien Alkohols. Die Borsäure vereinigt sich mit 1 Atom Wasser und der Alkohol wird zersetzt, ohne verkohlt zu werden. Das Gas kommt in einem gleichmässigen Strom.

Oxamid.

Völckel**) hat in einer sehr ausführlichen Abhandlung zu beweisen gesucht, dass das Oxamid nicht als $\mathrm{NH^2} + \mathrm{\ddot{C}}$ betrachtet werden müsse, und dass das Amid nichts sei, so lange es nicht für sich dargestellt werden könne. Dagegen sei

*) L'Institut, No 548, p. 218.

**) Poggend. Ann. LXI, 359.

das Oxamid Urenoxydhydrat = $C^2H^2N^2O + \dot{H}$. Der Beweis dafür soll darin liegen, dass man, wenn eine Lösung von Oxamid in siedendem Wasser mit einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd, die mit kaustischem Ammoniak versetzt worden ist, vermischt wird, einen Niederschlag erhält, zwar in unsicheren und variirenden Proportionen, der aber ein Gemenge von oxalsaurem Bleioxyd und von basischem Urenoxyd - Bleioxyd ist, worin das Wasseratom durch 2 Atome Bleioxyd ersetzt worden sei. Inzwischen glaubt Völkel keinen besonderen Werth auf diese analytischen Versuche legen zu können, hält sie aber doch für völlig beweisend, dass Oxamid Urenoxydhydrat sei.

Er hat einen grossen Theil der anderen Amidverbindungen durchgegangen und hat gezeigt, wie sie in Uebereinstimmung mit dieser Ansicht betrachtet werden sollen; zuletzt kommt er auf die Amide der Metalle und der Metallsalze, wo er ein zusammengesetztes Radical von Metall, Stickstoff und Wasserstoff bildet, ohne zu bemerken, dass die Metall-Amide, die einfachsten, am leichtesten fasslichen und am schwierigsten misszuverstehenden Amidverbindungen die ganze Reihe hindurch in völliger Harmonie mit der Amid - Ansicht stehen und für dieselbe der Grundpfeiler sind, während sie dagegen nach seiner Ansicht zu Ausnahmen übergehen, welche mit einer ganz neuen Annahme erklärt werden müssten. Wie leicht würde es sein, die organische Abtheilung der Chemie in einen undurchdringlichen Nebel zu verwandeln, wenn man anfangen wollte auf diese Weise zu theoretisiren. Wir haben gewiss noch unrichtige Ansichten in Menge, aber wollen wir sie gegen

andere vertauschen, so müssen wenigstens die, welche an ihre Stelle kommen sollen, deutlich richtiger und eine Verbesserung keine blosse Variation sein, denn die letzteren können zahllos werden.

Verbindungen des Chlorkohlenstoffs.

Kolbe *) hat seine Untersuchungen über die Verbindungen der Kohlenchloride (Jahresb. 1844, S. 77) fortgesetzt. Den Körper, welcher entsteht, wenn man Schwefelkohlenstoff lange Zeit mit kaltem concentrirten Königswasser stehen lässt, und welchen ich als aus $(\ddot{C} + CCl^2) + (\ddot{S} + SCl^2)$ zusammengesetzt betrachtet habe, hat Kolbe auf eine einfachere Art zusammengepaart gefunden, nämlich $= CCl^2 + \ddot{S}$, und er nennt ihn deshalb *Kohlensuperchlorid-schweflige Säure*. Die Gründe für diese Veränderung der Ansicht, welche ich im Folgenden darstellen werde, scheinen mir gültig zu sein. Die Bereitung dieser Verbindung, welche mit Königswasser so äusserst langsam geschieht, hat uns Kolbe viel leichter und ergiebiger auszuführen gelehrt. Sie wird nämlich erhalten, wenn man Schwefelkohlenstoff mit Salzsäure und mit Braunstein in einer verschlossenen Flasche bei + 30° einige Tage lang stehen lässt und das Gemenge dann destillirt, wobei sie mit den Wasserdämpfen übergeht.

Kohlensuperchlorid-schweflige Säure.

Kohlenchlorür-schweflige Säure.

Behandelt man sie mit einer Lösung von schwefliger Säure in Alkohol oder Wasser, oder von Zinnchlorür oder Schwefelwasserstoff in Wasser, so löst sie sich mit starker Wärme-Entwickelung

*) Öfversigt af K. V. Akad. Förhandl. 1844. p. 146. Ann. der Ch. u. Pharm. XLIX, 339.

auf. Sie verliert dabei 1 Aequivalent Chlor und verwandelt sich dadurch in *Kohlenchlorid-schweflige Säure* $= C\mathrm{Cl} + \dot{S}$, welche die Eigenschaften einer Säure besitzt und welche sich in der Flüssigkeit auflöst. Diese Säure wird durch den Zutritt der Luft zersetzt, indem sie Sauerstoffgas daraus absorbirt. Sie konnte deshalb nicht genauer untersucht werden. Bleioxyd nimmt nicht ihre saure Reaction weg. Kolbe hat mir eine Probe von der Verbindung dieser Säure mit Kali gütigst mitgetheilt, zusammengesetzt aus $\dot{K}\dot{S}C\mathrm{Cl} + \dot{H}\dot{S}C\mathrm{Cl}$. Chlor wird davon absorbirt und dadurch *Kohlensuperchlorid - schweflige Säure* niedergeschlagen.

Formylchlorid - Dithionsäure.

Wird ihre Lösung in Wasser mit Kali gesättigt und gekocht, so bildet sich durch Incorporirung von Bestandtheilen des Wassers eine stärkere Säure. Eine solche Aufnahme von Wasser, nicht als Wasser, sondern als Wasserstoff und Sauerstoff, ist ausserdem ein nicht ungewöhnliches Verhalten. Die Säure verliert 1 Aequivalent Chlor und vereinigt sich mit den Bestandtheilen von 1 Atom Wasser, und dadurch entsteht mit 1 Atom von dem Kali ein Salz, dessen Zusammensetzung sich mit $\dot{K} + (C^2H^2\mathrm{Cl}^2 + \dddot{S})$ ausdrücken lässt. Die Säure darin ist also Dithionsäure, gepaart mit Formylchlorid, weshalb sie *Formylchlorid - Dithionsäure* genannt werden kann. Diese Säure hat Kolbe dargestellt, indem er das Kalisalz in Alkohol auflöste und das Kali daraus mit Schwefelsäure niederschlug, welche vorsichtig hinzugesetzt wurde. Dann wurde die Lösung filtrirt und verdunstet. Aus dem sau-

ren Rückstand zog Aether die neue Säure aus, welche nach der freiwilligen Verdunstung des Aethers rein zurückblieb, aber nachher zerfloss. Im luftleeren Raume über Schwefelsäure krystallisirt sie schwierig in kleinen Prismen, welche in der Luft wieder zerfliessen, aber ohne sich im Uebrigen durch die Luft in ihrer Zusammensetzung zu verändern. Sie ist eine sehr starke Säure; sie wird bei der trocknen Destillation durch eine höhere Temperatur zersetzt; aber Königswasser und Salpetersäure wirken nicht auf ihre Zusammensetzung und sie lassen sie nach ihrer Abdestillation unverändert zurück.

Kohlensuperchlorür - Dithionsäure.

Eine andere Säure wird erhalten, wenn man Kohlensuperchlorid-schweflige Säure, $\mathrm{CCl^2} + \ddot{\mathrm{S}}$, in Kalilauge oder Barytwasser bis zur völligen Sättigung der Base auflöst und die Lösung verdunstet, worauf ein neues Salz anschiesst und das leichter lösliche Chlorkalium oder Chlorbarium in der Lösung zurücklässt. Diese Salze bestehen aus $\dot{\mathrm{R}} + \mathrm{CCl^3} + \dddot{\ddot{\mathrm{S}}}$. Die Säure darin ist also gepaart mit Kohlensuperchlorür, und sie kann *Kohlensuperchlorür-Dithionsäure* genannt werden. Sie entsteht aus 2 Atomen $\mathrm{CCl^2} + \ddot{\mathrm{S}}$, welche 1 Aequivalent Chlor verlieren, bei dessen Vereinigung mit Kalium sich 1 Atom Sauerstoff von dem Alkali abscheidet und ein Bestandtheil der neuen Säure wird. Aus dem gereinigten Barytsalze kann die Baryterde ausgefällt und die Säure, welche dann in der Lösung bleibt, durch Verdunsten im Exsiccator krystallisirt erhalten werden. Sie zerfliesst in der Luft. In den Krystallen ist die Säure mit 3 Atomen Wasser verbunden.

Kolbe hat mir gütigst Proben von den Salzen dieser Säure mit Kali, Natron und Silberoxyd mitgetheilt. Die beiden ersteren sind krystallisirt und das letztere ist pulverförmig, und merkwürdig genug nach einer 20 Monaten langen Aufbewahrung, ohne besonders vor dem Zutritt des Tageslichtes geschützt gewesen zu sein, nur wenig graulich geworden.

Kohlensuperchlorür-Oxalsäure.

Im genauesten Zusammenhange hiermit steht die Dumas'sche Chloressigsäure, über deren verschiedene Zusammensetzungsart ich eine andere Ansicht als Dumas gehabt habe, welcher sie als Essigsäure betrachtete, in deren Radical der Wasserstoff durch Chlor ersetzt worden sei, während ich sie als Oxalsäure ansah, gepaart mit Kohlensuperchlorür, wofür die vorhergehende Säure nun ein so sprechendes analoges Beispiel gibt. Die von mir geäusserte Ansicht hat durch Kolbe's Versuche eine weitere Stütze auch durch eine neue Bereitungsmethode erhalten. Wird Kohlenchlorid, C Cl, unter einer Bedeckung von wenig Wasser in einer Atmosphäre von Chlorgas dem directen Sonnenlichte ausgesetzt, so absorbirt das Chlorid Chlorgas, es verwandelt sich in Superchlorür und 1 Atom Superchlorür wechselt im Bildungsmomente die Bestandtheile mit 3 Atomen Wasser, wodurch 1 Atom Oxalsäure entsteht, welche sich mit 1 Atom unzersetzten Kohlensuperchlorürs vereinigt zu Kohlensuperchlorür-Oxalsäure (Chloroxalsäure), welche ausser neu gebildeter Salzsäure in dem Wasser aufgelöst bleibt. Wenn man sagen kann, dass Dumas's Ansicht durch die von ihm angewandte Bereitungsmethode aus Chlorgas und Essigsäure gerechtfertigt gewe-

sen sei, so ist es klar, dass die entgegengesetzte Ansicht durch Kolbe's Bereitungsmethode völlig gerechtfertigt wird. Keine enthält aber einen eigentlichen Beweis, dieser leitet sich allein aus den jetzt angeführten, der Chloroxalsäure analogen Säuren her, bei denen die Dumas'sche Ansicht keine Analogie mehr hat.

Die Chloroxalsäure wird ausserdem nach Kolbe auf eine noch andere Weise erhalten, wenn man nämlich Chloral lange Zeit mit rauchender Salpetersäure kocht, nach der Zerstörung des Chlorals den grössten Theil der Salpetersäure abdestillirt, und dann den Rückstand im luftleeren Raume über Kalkhydrat verdunstet, wobei die Chloroxalsäure in Krystallen zurückbleibt, sehr rein und frei sowohl von Oxalsäure als auch von Essigsäure.

Für diese Ansichten ist es Kolbe geglückt, neue und wo möglich noch sprechendere Beweise zu finden, nämlich durch Substitution des Chlors durch Wasserstoff in dem Paarling*), welche gleich gut geschieht, es mag Dithionsäure oder Oxalsäure die Säure sein, und wo es sich also zeigt, dass die Säure Eins, und der Paarling ein Anderes ist.

Wird Kohlensuperchlorür-Dithionsäure in Wasser aufgelöst und reines Zink hineingelegt, so löst sich dieses ohne Gasentwickelung auf, und in der Lösung ist dann 1 Atom Chlorzink, $ZnCl$, auf 1 Atom Formylchlorid - dithionsaures Zinkoxyd, $\dot{Zn}\ddot{S}C^2H^2Cl^2$ enthalten. Durch Vergleichung dieser Formeln erkennt man, dass 1 Aequivalent Chlor mit dem Zink verbunden aus-

*) Öfversigt af K. V. Akad. Förhandl. 1844. p. 210.

getretenen ist, und dass der Wasserstoff, welchen 1 Atom Zink bei seiner Oxydation aus 1 Atom Wasser ausgeschieden hat, in den Paarling eingetreten ist, um das Chlor zu ersetzen.

Elaylchlorür-Dithionsäure.

Setzt man bei dieser Lösung des Zinks ein wenig Schwefelsäure hinzu, so wechseln sich 2 Aequivalente Chlor aus, und diese Lösung enthält dann schwefelsaures Zinkoxyd, Chlorzink und ein Zinksalz von einer neuen Säure = $Zn\ddot{S}C^2H^4Cl$, worin also die Dithionsäure das Elaylchlorür zum Paarling hat = $C^2H^4Cl + \ddot{\ddot{S}}$. Sie kann Elaylchlorür-Dithionsäure genannt werden. Wie viel Zink oder Schwefelsäure man auch zusetzen mag, so kann doch dem Elaylchlorür nicht weiter sein Chloräquivalent entzogen werden. Aber wird die mit Kohlensuperchlorür, Formylchlorid oder mit Elaylchlorür gepaarte Dithionsäure dem elektrischen Strom von 2 bis 3 Paaren des Bunsen'schen Kohlenzink-Apparates zwischen zwei Zinkscheiben ausgesetzt, so wird der Chlorgehalt gegen eine gleiche Aequivalentzahl Wasserstoff ausgewechselt, und alle 3 geben eine neue Säure, worin der Paarling CH^3 ist, = $CH^3 + \ddot{\ddot{S}}$. 60 Grammen Kohlensuperchlorür-Dithionsäure können auf die angeführte Weise in 10 bis 15 Stunden in die neue Säure verwandelt werden.

Auf ähnliche Weise wird die Chloroxalsäure in Essigsäure verwandelt, und die Hypothese, welche ich in meinem Lehrbuche, 5te deutsche Aufl. Th. I, S. 709, angeführt habe, dass die Essigsäure wohl nichts anderes als eine gepaarte Oxalsäure sein könnte, deren Paarling CH^3 wäre, scheint dadurch einige Stütze zu gewinnen.

Inzwischen verdient diese Substitutionsart des Chlors durch Wasserstoff, welche wir vorher selten hervorzubringen vermochten, grosse Aufmerksamkeit und allgemeine Anwendung. Die Resultate, zu denen sie führen kann, werden sicher von grosser Wichtigkeit werden.

Das nun Angeführte macht nur eine vorläufige Mittheilung von Resultaten aus, und ohne Zweifel haben wir über einen jeden von diesen neuen Körpern genauere Angaben zu erwarten.

Mellan.

Ich führte im letzten Jahresberichte, S. 94, an, dass Völckel das Mellan nicht als einen bestimmten Körper von stets gleicher Zusammensetzung betrachtet. Dies hat Liebig *) zu einer neuen Untersuchung veranlasst, wodurch er die Unrichtigkeit von Völckel's Angabe darzulegen sucht. Ohne zu bestreiten, dass Mellan im isolirten Zustande, so wie es bei den Versuchen zu seiner Hervorbringung durch trockne Destillation von Schwefelcyan erhalten wird, bei der Verbrennungsanalyse kleine Quantitäten von Wasserstoff in seiner Zusammensetzung zeigen kann, so hat doch Liebig den rationelleren Weg eingeschlagen, und hat reine Mellanverbindungen untersucht. Die von ihm ausgeführten Analysen, besonders von Mellankalium und Mellansilber, scheinen überzeugend zu beweisen, dass ein Atom Metall darin mit 6 Atomen Kohlenstoff und 4 Aequivalenten Stickstoff verbunden ist, und dass also, wie Liebig von Anfang an angegeben hatte, 1 Aequivalent Mellan aus C^6N^8 besteht. Aber es war hier eigentlich die Frage, ob das Mellan

*) Ann. der Chem. u. Pharm. L, 258. 357.

unbestimmte Quantitäten Wasserstoff enthält, und in der That wurden bei seinen Versuchen mit Mellansilber, welches vorher scharf getrocknet worden war, durch die Verbrennungsanalyse 1,40 Procent Wasser, und bei denen mit vorher geschmolzenem Mellankalium 0,68 Procent Wasser erhalten. Von dem Mellansilber bekam er $\frac{1}{2}$ Procent Silber zu wenig, und von dem Mellankalium 1 Procent oder etwas darüber Kalium zu wenig, ohne dass hierauf Versuche angestellt worden zu sein scheinen um aufzuklären, wovon *diese* Abweichungen herrühren, welche inzwischen gar zu gross sind, um als Beobachtungsfehler betrachtet werden zu können.

Liebig kommt hierauf zur Beschreibung, wie das Mellan rein erhalten werden soll. Aber wer den Vorschriften folgen wollte, würde in sehr grosse Verlegenheit gerathen. Das reinste Mellan, welches er bekam, wurde durch trockne Destillation des Quecksilbermellanürs gewonnen, indem er die Erhitzung unterbrach, als von den sich entwickelnden Gasen, Stickstoff und Cyangas, $\frac{3}{4}$ von Kali absorbirt wurden. Frägt man dann: wie wird das Quecksilbermellanür erhalten? so gibt Liebig an, dass die Bereitung desselben aus salpetersaurem Quecksilberoxydul und Mellankalium nicht gut sei, weil dabei Mellanwasserstoffsäure mit niederfalle. Beim Trocknen wird der Niederschlag grau, und er besteht dann aus einem Gemenge von Mellanid mit Quecksilber.

Fällt man Mellankalium in der Kälte mit Quecksilberchlorid, so erhält man einen schleimigen Niederschlag, welcher beim gelindesten Erwärmen sein Aussehen verändert, indem sich eine

kaliumhaltige Verbindung absetzt. Werden dagegen die Lösungen heiss vermischt, so bleibt das Gemenge einige Minuten lang klar und durchsichtig, aber dann trübt es sich und gibt beim Erkalten einen kaliumfreien Niederschlag, in welchem sich der Quecksilbergehalt durch Waschen vermindert. Dass sich Quecksilber nicht durch Wasser auflöst oder oxydirt, ist bekannt; aber wodurch vermindert es sich hier? enthält der Niederschlag Chlorid? oder wird das Mellan zersetzt? darüber kommt kein Wort vor. Der ganze Artikel ist ein Gemenge von Rhapsodien, von denen recht viele nicht vom Mellan handeln.

Mellanwasserstoffsäure.

Mellanwasserstoffsäure wird erhalten, wenn man eine Lösung von Mellankalium mit Salzsäure vermischt. Sie scheidet sich dann erst nach einer Weile ab, in Gestalt einer blendend weissen Gelée, wenn die Lösung stark war. Aus einer verdünnten Lösung schlägt sie sich in weissen Flocken nieder. Nach dem Waschen und Trocknen ist sie weiss, erdig, abfärbend. Sie löst sich fast nicht in kaltem und nur sehr wenig in siedendem Wasser, aber diese Lösung röthet stark das Lackmuspapier. Sie ist unlöslich in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen. Sie treibt schwächere Säuren aus, so z. B. löst sie sich eben so leicht in warmem essigsauren Kali, als in Kalihydrat auf, und die Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Brei von Krystallen, welche Mellankalium sind. In der Wärme treibt sie in trockner Form Jodwasserstoffsäure aus Jodkalium. Bei der trocknen Destillation wird sie zersetzt, wobei sie zuerst Stickgas und Blausäure gibt, indem sie eine gelbe Farbe bekommt, und darauf

gibt sie Cyangas. Man erhält sie selten so frei von Kali, dass sie nicht ein wenig Cyankalium zurückliesse. Beim Verbrennen mit Kupferoxyd gibt sie Kohlensäure und Wasser in dem Verhältnisse, wie 100 : 23,44. Sie wird im Sieden von Säuren aufgelöst, aber dadurch zersetzt, indem sich in der Lösung ein Ammoniumsalz bildet. Die übrigen Producte sind nicht näher studirt worden.

Einen weiteren Auszug aus dieser Abhandlung welcher die Mellanmetalle anbetrifft, werde ich weiter unten bei den Salzen geben. Aber ich kann den Wunsch nicht unterdrücken, dass dieser interessante Körper von Neuem genauer untersucht werden möge von einem Chemiker, welcher keine eigne vorher darüber ausgesprochene Ansicht zu vertheidigen hat.

Producte der trocknen Destillation der Xanthan- und Rhodan-Verbindungen.

Völckel hat eine Reihe von Untersuchungen über die Veränderungen mitgetheilt, welche die sogenannten Schwefelcyanverbindungen erleiden, wenn man sie der trocknen Destillation bei bestimmten Temperaturen unterwirft. Diese sehr verdienstvolle Arbeit ist reich an neuen Entdeckungen, und zeigt, dass Verbindungen von Kohlenstoff, Stikstoff und Schwefel vielleicht eben so zahlreiche und mannigfaltige neue Körper geben, wie die von den drei ersten Grundstoffen mit Sauerstoff, von denen der Indigo wohlbekannte Beispiele gegeben hat.

Aber bevor ich über diese Resultate berichte, will ich einige Worte über die theoretischen Ansichten anführen, welche den Betrachtungen dieser Schwefelverbindungen zu Grunde liegen. Bekanntlich theilt Völckel nicht die Ansichten, welche ich über diese Verbindungen für die wahr-

scheinlichsten halte. Er betrachtet sie alle als Doppelsulfide, wovon Wasserstoffsulfid das eine ist. Ich habe schon im vorigen Jahresberichte, S. 91, beantwortet, was er gegen meine Ansicht darüber angeführt hat, und ich glaube gezeigt zu haben, dass die Gründe, auf welche er seine Ansicht stützt, nicht mit derselben übereinstimmen. Unbekannt mit dem, was ich am angeführten Orte geäussert habe, hat er mir jetzt von Neuem eine weitläufige, wie er es nennt, Widerlegung gewidmet *). Völckel ist völlig im Voraus überzeugt, dass seine Ansicht die einzig richtige sei; dies ist sogleich ein Hinderniss für eine unpartheiische Prüfung entgegengesetzter Meinungen; die Wärme, mit der man etwas als wahr und recht betrachtet, führt zuweilen zu nicht freundlichen Ausdrücken gegen den, von welchem man glaubt, dass er die Wahrheit verleugne, und anstatt seiner Meinungen wird seine Person den Fehlhieben ausgesetzt). So glaubt Völckel, dass ich bei der Aufstellung meiner Ansichten inconsequent sei. Ich habe erklärt, dass Sauerstoff kein Bestandtheil eines Radicals sein könne, und habe Schwefel, Selen und Tellur in dieselbe Klasse mit dem Sauerstoff zusammen gestellt; aber ich nehme dennoch an, dass Schwefel ein Bestandtheil von einem ternären Radical sein könne. Liegt darin eine Inconsequenz, wenn man den Schwefel zu 1, 2, 3 oder 4 Atomen als Radical in den Säuren des Schwefels annimmt?

Er erklärt es ferner für eine Inconsequenz,

*) Poggend. Ann. LXII, 106.

wenn ich es für eine Probe von einem Schwefelsalz nehme, dass dasselbe bei seiner Zersetzung Wasserstoffsulfid entwickelt, während ich einräume, dass Sulfocarbonate und Sulfurenate auf die Weise zersetzt werden, dass sich das Wasserstoffsulfid mit dem abgeschiedenen Kohlensulfid oder Urensulfid vereinigt. Dies ist wahr; aber wie langen Bestand hat die neue Verbindung? Sie erfordert bestimmte Handgriffe um hervorgebracht zu werden, und es dauert nicht lange, so werden die Bestandtheile wieder getrennt. Durch denselben Handgriff kann man Wasserstoffsulfid mit Arseniksulfid und mit Schwefel vereinigen, aber kurze Zeit nachher folgt das Wasserstoffsulfid seiner Tension und geht davon wieder weg. In allem diesen liegt keine Analogie mit der Rhodanwasserstoffsäure oder mit den neuen Säuren von ähnlicher Art, welche Völckel nun entdeckt hat, und aus denen bei + 140°, 160° und 200° kein Wasserstoffsulfid entwickelt wird. Als eine fernere Inconsequenz von mir gibt Völckel die Annahme an, dass Aethylsulfhydrat (Mercaptan) unverändert überdestillire. Dass sich eine flüchtige Schwefelbase mit dem Wasserstoffsulfid verflüchtigt, ohne dieses zu verlieren, ist nach meiner Ansicht natürlich, und die Verbindung einer Basis mit Wasserstoffsulfid entspricht ausserdem einem anderen Begriff, als eine Verbindung zwischen einer offenbar elektronegativen Schwefelverbindung und Wasserstoffsulfid. Darin liegt keine Stütze für die Annahme von Wasserstoffsulfid in der Rhodanwasserstoffsäure. Auf meine Aeusserung: dass die physikalischen Eigenschaften der Rhodanwasserstoff-

säure, des Rhodankaliums und des Eisenrhodanids, z. B. Geruch und Geschmack der ersteren und Farbe der letzteren, nicht mit der Annahme von Wasserstoffsulfid in der Rhodanwasserstoffsäure, von Schwefelkalium in dem Rhodankalium und von Eisensesquisulfuret in dem Eisenrhodanid übereinstimmten, antwortet Völckel: de gustibus non est disputandum. Möge es dabei auch bleiben. Ich bezwecke nicht, Völckel von seiner Ueberzeugung abtrünnig zu machen, aber ich kann auch nicht nach einer so beschaffenen Widerlegung, wie die jetzt angeführte, bei der Wahl zwischen beiden mehr oder weniger wahrscheinlichen Ansichten erkennen, dass die von ihm als die richtigste angesehene eine grössere Wahrscheinlichkeit habe. Zum Schluss will ich bemerken, dass vielleicht keine von diesen Ansichten richtig ist. Wir haben in den letzteren Zeiten sogenannte gepaarte Verbindungen kennen gelernt, welche aus einem, durch sein Vereinigungsstreben wirksamen Bestandtheil und einem anderen passiven bestehen, welcher jenem in alle seine Verbindungen folgt. Bei der Menge von Verbindungen, welche ich jetzt anführen werde, kann es leicht sein, dass das Active nur derselbe Körper ist, oder höchstens einer oder zwei, und dass die Veränderungen nur in dem Paarlinge stattfinden. Es ist klar, dass in diesem Falle keiner von uns das Richtige gefunden hat.

Destillations-Producte der Xanthanwasserstoffsäure.

Völckel hat seine ersten Destillations-Versuche mit der Xanthanwasserstoffsäure (Ueberschwefelblausäure) in einer Retorte angestellt, welche in ein Oelbad eingesenkt worden war, das bei jeder besonderen Destillation in einer be-

stimmten Temperatur erhalten wurde. Dadurch wurden Verbindungen hervorgebracht, welche bei + 5° bis + 10° höher wieder zerstört wurden und andere hervorbrachten. Die Xanthanwasserstoffsäure wird dadurch einestheils in Schwefel und in Rhodanwasserstoffsäure zersetzt, anderntheils aber auch in der Art, dass sich Schwefelkohlenstoff bildet und weggeht, bis zuletzt der Schwefel ganz mit Kohlenstoff weggegangen ist und eine Verbindung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff (Melamin) als letztes Product zurücklässt. Wasserstoffsulfid entwickelt sich nicht eher, als bei + 200° und darüber, auch dann stets in geringer Quantität und mehr als zufällig, indem die Quantität verschieden ist und zuweilen nichts davon gebildet wird.

Producte bei + 140°

Erhitzt man die Xanthanwasserstoffsäure in einem Oelbade bis zu + 140° und erhält man sie dann in dieser Temperatur, so entwickelt sich Rhodanwasserstoffsäure und nichts Anderes. Die Zersetzung geschieht langsam und es bleibt viel Xanthanwasserstoffsäure unzersetzt zurück. Wird die Masse nach dem Herausnehmen mit vielem Wasser gekocht, bis sich die Xanthanwasserstoffsäure aufgelöst hat, so bleibt Schwefel ungelöst zurück, und aus der Wasserlösung erhält man die Xanthanwasserstoffsäure beim Erkalten wieder, während in der Lösung ein wenig Rhodanwasserstoffsäure und Rhodanammonium zurückbleiben, als Producte des Siedens der Xanthanwasserstoffsäure mit Wasser. Bei + 140° wird sie also nur in Schwefel und in Rhodanwasserstoffsäure zersetzt.

Mellanwasserstoffsäure.

Wird die Temperatur bis auf + 145° erhöht,

so verändert sich die Zersetzungsweise; es geht zwar, wie vorher, Rhodanwasserstoffsäure weg, aber zugleich kommt auch ein wenig Schwefelkohlenstoff, jedoch kein Wasserstoffsulfid. Der Rückstand gibt, wenn man ihn mit Wasser auskocht, unzersetzte Xanthanwasserstoffsäure, während ein brauner Rückstand davon übrig bleibt, aus dem verdünntes kaltes kaustisches Kali oder selbst Ammoniak den färbenden Körper auflöst, während Schwefel zurückbleibt. Aus der alkalischen Lösung schlagen Säuren die neue Verbindung mit dunkelbrauner Farbe und der Huminsäure etwas ähnlich nieder. Sie ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, und wird bei der trocknen Destillation durch rasches Erhitzen zerstört, ohne Rhodanwasserstoffsäure zu geben.

Sie wurde aus $C^7 H^8 N^8 S^6$ zusammengesetzt gefunden. Ich bemerke jedoch, dass die Analyse $\frac{1}{2}$ Wasserstoff zu viel gegeben hat. Völckel betrachtet sie nach der Formel $C^7 H^6 N^8 S^5 + H^2 S$ zusammengesetzt, und nennt das erste Glied darin *Melensulfid* *) und das, was darin nicht Schwefel ist, *Melen*. Nach den von mir befolgten Ansichten wäre sie Mellanwasserstoffsäure und ihre Zusammensetzung $= C^7 H^6 N^8 S^6 + H$. 1 Atom Mellanwasserstoffsäure entsteht aus 4 Atomen Rhodanwasserstoffsäure, wenn diese 1 Atom Schwefelkohlenstoff abgeben. Ich wiederhole hier eine schon öfters ausgesprochene Bemer-

*) Die Völckel'schen Namen sind darin unvollständig, dass nach seiner Ansicht Wasserstoffsulfid darin enthalten sein soll und dies doch nicht durch den Namen ausgedrückt wird. Der richtige würde hier *Melensulfid-Wasserstoffsulfid* sein.

kung, der man nicht die Aufmerksamkeit, welche sie verdient, gewidmet zu haben scheint, dass nämlich die Vereinigungskraft des Wasserstoffsulfids zu Sulfureten so schwach ist, dass nur die von Kalium, Natrium, Barium und Strontium eine höhere Temperatur aushalten. Aber die Verbindungen des Wasserstoffsulfids mit organischen Sulfiden, welche wir wirklich als solche kennen, verlieren es schon durch seine Tension bei gewöhnlichem Atmosphären-Druck. Es ist also unmöglich eine theoretische Ansicht gut zu heissen, welche bei dem Wasserstoffsulfid einen Grad von Vereinigungskraft voraussetzt, der den stärkeren Schwefelbasen fehlt, z. B. denen von Calcium und Magnesium, und welchen es beweisbar so schwach besitzt, dass die geringste Temperatur-Erhöhung dasselbe gasförmig entwickelt, aber welcher nach dieser Ansicht Temperaturen weit über + 100° würde vertragen können. Die Art selbst, wie diese Verbindungen hervorgebracht werden, enthält den Beweis gegen die Richtigkeit dieser Ansicht.

Producte bei + 145°. Xanthensulfid, Porranwasserstoffsäure.

Wird die Xanthanwasserstoffsäure bis zu + 150° erhitzt und dann in dieser Temperatur erhalten, so verflüchtigen sich, gleichwie bei + 145°, Rhodanwasserstoffsäure und Schwefelkohlenstoff. In der Retorte bleibt, ausser unzersetzter Xanthanwasserstoffsäure, ein Gemenge von Schwefel und einem neuen Körper zurück. Die erstere zieht man mit siedendem Wasser aus, und darauf den neuen Körper mit schwacher kalter Kalilauge, wobei der Schwefel ungelöst bleibt. Die Lösung ist braungelb und die Säuren schlagen daraus den neuen Körper in gelben Flocken nieder, die beim

Trocknen dunkelgelb werden. Nach der Farbe hat er den Namen *Xanthènsulfid* erhalten. Völckel, welcher in diesen Verbindungen ein ternäres Radical von C, N, H annimmt, hat dem Namen die Endung *én* gegeben, nach dem von mir gemachten Vorschlag für die Benennung derselben. Vermuthlich hat er meine Ansicht von diesen Verbindungen durch seine Versuche für so gefallen gehalten, dass sich der Name Xanthan nicht erhalten könne, daher er den wenig davon abweichenden Namen Xanthén gewählt hat. Aber wie es auch mit der Veränderlichkeit meiner Ansichten stehen mag, so dürfte es doch besser sein, einen anderen, dem Xanthan weniger ähnlichen Namen zu wählen, wozu ich die Herleitung von *ποῤῥος* vorschlage, was ebenfalls eine Varietät von Gelb bedeutet, z. B. *Porrensulfid*. In Betreff der Endigung *en*, so muss sie von denen, welche meinen Ansichten folgen, in *an* verändert werden, und die Verbindung muss dann *Porranwasserstoffsäure* heissen. Sie besteht aus $C^3H^4N^4S^2 = C^3H^2N^4S^2 + H$, nach Völckel $C^3H^2N^4S + H^2S$. Sie ist ein Product der Zerstörung der Mellanwasserstoffsäure. Von 1 Atom $C^7H^6N^8S^6$ geht 1 Atom Schwefelkohlenstoff weg, während 2 Atome $C^3H^4N^4S^2$ zurückbleiben.

Sie ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, verändert sich nicht durch verdünnte Säuren und vereinigt sich leicht mit Alkali, woraus dann ihre Salze mit anderen Metallen durch doppelte Zersetzung erhalten werden. Das Bleisalz, welches leicht basisch niederfällt, aber durch Behandlung mit Essigsäure neutral wird, wurde einer Untersuchung unterworfen. Es ist braungelb,

unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, und wird nicht durch verdünnte Säuren zersetzt. Bei der Analyse wurde es aus $Pb + C^3H^2N^4S^2$ zusammengesetzt gefunden.

Producte bei $+ 160^0$. Phajanwasserstoffsäure.

Erhält man die Xanthanwasserstoffsäure einige Stunden lang in einer Temperatur zwischen $+ 150^0$ und 180^0, so entwickeln sich Rhodanwasserstoffsäure, Schwefelkohlenstoff und Cyanwasserstoffsäure. Der Rückstand ist dann eine feste gelbe Masse, welche mehrere neue Körper enthält, nämlich, ausser unzerstörter Xanthanwasserstoffsäure, ein wenig Rhodanwasserstoffsäure, Rhodanammonium, einen farblosen, in Wasser löslichen Körper, auf den wir wieder zurückkommen werden, und Schwefel. Wir wollen zuerst das Product bei $+ 160^0$ anführen.

Die Xanthanwasserstoffsäure wird wie gewöhnlich mit Wasser ausgekocht und der Rückstand auf ähnliche Weise mit Kalilauge behandelt, aus welcher dann Säuren den neuen Körper niederschlagen in aufgequollenen, gelben Flocken. Völckel hat ihn *Phajensulfid* genannt, von φαιος, dunkelgelb, (Phajanwasserstoffsäure). Er besteht aus $C^8H^{10}N^{12}S^4 = C^8H^8N^{12}S^3 + H^2S = C^8H^8N^{12}S^4 + H$. Von 6 Atomen Xanthanwasserstoffsäure werden 1 Atom Phajanwasserstoffsäure, 4 Atome Schwefelkohlenstoff, 4 Atom Wasserstoffsulfid und 5 Atome Schwefel erhalten. Diess ist jedoch nicht gefunden, sondern berechnet. Bei dem Versuche entsteht kein H^2S, weil dieses mit Rhodanwasserstoffsäure die Bildung von Ammoniak veranlasst. Es ist klar, dass die Zersetzungsproducte, so wie sie erhalten werden, andere als die hier angegebenen sind, und dass das Rechnungs-

Resultat nicht die richtige Ansicht von der Zersetzung sein kann. Völckel war lange unsicher, ob der neue Körper ein gemengtes Product sei, aber die übereinstimmenden Resultate der Analysen seiner Salze scheinen auszuweisen, dass er es ist.

Er ist dunkelgelb, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, und verändert sich nicht durch Sieden mit verdünnten Säuren. Von verdünnten Alkalien wid er leicht aufgelöst. Die warme Lösung in Ammoniak gibt beim Erkalten eine gelbe Gallert, welche beim Eintrocknen alles Ammoniak verliert und die Phajanwasserstoffsäure zurücklässt. Bei der trocknen Destillation wird sie durch rasches Erhitzen mit einem eigenthümlichen brenzlichen Geruch zerstört, wobei ein schwarzer Rückstand bleibt, der viel Cyanammonium und ein weisses Sublimat gibt.

Er hat zwei Bleisalze damit hervorgebracht. Das eine *neutrale* = $Pb + C^8H^8N^{12}S^4$, welches aus dem Kaliumsalze durch stark saures essigsaures Bleioxyd niederschlagen wird, ist gelb, flockig, und wird beim Trocknen braungelb. Es wird nicht durch Säuren zersetzt, aber wohl durch Wasserstoffsulfid, welches Schwefelblei und freie, aber ungelöst bleibende Phajanwasserstoffsäure hervorbringt, worin also nach der Völckel'schen Ansicht die metallische Schwefelbase nicht das Wasserstoffsulfid auszutreiben vermag, was theoretisch ganz ungereimt erscheint. Das *basische* Salz wird mit einer Lösung erhalten, die nur sehr wenig von dem neutralen Bleisalze enthält, und besteht aus 3 Atomen von dem neutralen Salze, verbunden mit 1 Atom Bleioxyd. Es ist dem neutralen Salze ähnlich, und

ist wahrscheinlich ein zufälliges Gemenge von neutralem und einem basischeren Salze, abhängig von einer zufälligen Quantität an freier Säure.

Producte bei $+170^0$ bis $+180^0$. Xythanwasserstoffsäure.

Setzt man die Xanthanwasserstoffsäure hinreichend lange Zeit einer Temperatur aus, welche zwischen $+170^0$ und $+180^0$ fällt, so erhält man dieselben flüchtigen Producte wie vorher, und die Xanthanwasserstoffsäure wird darin noch nicht vollständig zersetzt. Der in Wasser leicht lösliche farblose Körper wird dabei in etwas grösserer Menge erhalten, und nach dem Auskochen mit Wasser bleibt ein Gemenge von Phajanwasserstoffsäure mit einem neuen Körper zurück. Beide lösen sich kalt in verdünnter Kalilauge, aber nach dem Ausfällen zieht Ammoniak die Phajanwasserstoffsäure aus, mit Zurücklassung des neuen Körpers, welchen Völckel *Xythensulfid* (Xythanwasserstoffsäure) nennt, von ξυθος, bräunlich. Er besteht aus $C^{10}H^{14}N^{18}S^4 = C^{10}H^{12}N^{18}S^5 + HS = C^{10}H^{12}N^{18}S^4 + H$, und er entsteht nach der Rechnung, wenn 9 Atome Xanthanwasserstoffsäure in 1 Atom Xythanwasserstoffsäure, 8 Atome Schwefelkohlenstoff, 2 Atome Wasserstoffsulfid und in 5 Atome Schwefel getheilt werden. Er ist schmutzig braun, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, auflöslich in fixem Alkali, unlöslich in Ammoniak, unveränderlich in verdünnten Säuren. Seine Atom-Zusammensetzung, d. h. das was 1 Atom ausmacht, ist nur auf Wahrscheinlichkeit gegründet, indem keine Verbindung mit einem Metall hervorgebracht und analysirt werden konnte.

Es wurde angeführt, dass in den in Wasser

löslichen Producten von der Zerstörung der Xanthanwasserstoffsäure über + 160° eigenthümliche Körper enthalten seien. Hat die Temperatur nicht + 160° überstiegen, so besitzt die Lösung in Wasser, nachdem sich die Xanthanwasserstoffsäure daraus abgesetzt hat, die Eigenschaft, nach stärkerer Verdunstung zu gelatiniren. Ueberstieg die Temperatur + 180°, so enthält das Wasser, womit der Rückstand ausgekocht wurde, noch mehrere neue Körper. Die abgesetzte Xanthanwasserstoffsäure lässt beim Auflösen in Alkohol einen Körper ungelöst zurück, welcher jedoch in keiner hinreichenden Quantität erhalten wurde, um genauer untersucht werden zu können. Aber die von der Xanthanwasserstoffsäure abfiltrirte Wasserlösung setzte nach weiterem Verdunsten ein weisses krystallinisches Mehl ab, und nach starker Concentrirung gelatinirte sie. Dieses Mehl und der gelatinirende Körper sind verschieden. Der *mehlförmige Körper* setzt sich, so wie er einmal in siedendem Wasser aufgelöst ist, in Gestalt eines weissen krystallinischen Pulvers ab, welches sowohl in kaltem Wasser als auch in Alkohol wenig löslich ist. Seine Lösung in siedendem Wasser röthet Lackmus, aber schwach. Sie fällt essigsaures Bleioxyd und salpetersaures Silberoxyd mit weisser Farbe, schwefelsaures Kupferoxyd mit gelblicher Farbe, aber sie gibt mit schwefelsaurem Zinkoxyd keinen Niederschlag. Dieser Körper ist schmelzbar, aber fängt einige Grade darüber an sich zu zersetzen, wobei sich Schwefelkohlenstoff und die übrigen Producte von der Zerstörung der Xanthanwasserstoffsäure entwickeln.

Seine Zusammensetzung wurde, so weit deren Erforschung mit der erhaltenen geringen Quantität davon möglich war, = $C^8H^{14}N^{14}S^3$ gefunden. Aber Völckel hält doch diesen Körper wegen der Schwierigkeit, seine Bildung direct abzuleiten, für nicht ungemengt, sondern er glaubt, dass er aus zwei Körpern bestehe, von denen der eine = $C^5H^8N^8S^2$ und der andere = $C^3H^6N^6S$ sei. Es werden einige Versuche zur Unterstützung dieser Ansicht angeführt, die aber nicht recht entscheidend zu sein scheinen.

Der *gelatinirende Körper* wird erhalten, wenn man die stark gelatinirte Masse auf Löschpapier legt und die Lösung von Rhodanammonium und Rhodanwasserstoffsäure davon auspresst. Er wird dann in sehr wenigem siedenden Wasser aufgelöst, wobei ein wenig Xanthanwasserstoffsäure zurückbleibt, die Lösung zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit wenigem kalten Wasser abgespült und dann in Alkohol aufgelöst, welcher eine geringe Einmengung von dem mehlförmigen Körper zurücklässt. Die Lösung in Alkohol lässt dann diesen Körper beim Verdunsten bis zur Trockne in Gestalt eines weissen Pulvers zurück. Er löst sich leicht sowohl in kaltem Wasser als auch in Alkohol, röthet schwach Lackmus und fällt Metallsalze, gleichwie der mehlförmige Körper. Er wurde aus $C^{20}H^{36}N^{36}S^9$ zusammengesetzt gefunden.

Producte zwischen + 180° und + 200°.

Erhält man die Xanthanwasserstoffsäure hinreichend lange Zeit in einer Temperatur, welche zwischen + 180° und + 200° liegt, so bleiben die flüchtigen Producte dieselben, aber der Schwefelkohlenstoff nimmt zu und zuweilen bildet sich

auch Wasserstoffsulfid; die Xanthanwasserstoffsäure ist nun ganz zerstört, die Masse halbgeschmolzen und braun. Wird der Rückstand dann mit Wasser gekocht, so erhält man eine zuweilen farblose und zuweilen gelbbraune Lösung. Im ersteren Falle setzt die Lösung beim Erkalten, ein weisses, und in dem letzteren ein braunes Pulver ab. Nach stärkerer Verdunstung schlägt sich noch ein dritter Körper nieder, welcher weiss ist.

Aus dem in Wasser Unlöslichen löst schwache kalte Kalilauge einen Körper auf, welcher daraus mit einer braunen Farbe niedergeschlagen wird. Was sich darin nicht auflöste, löst sich in warmer Kalilauge auf, und wird der daraus mit Säuren erhaltene Niederschlag mit schwefligsaurem Natron gekocht, so löst dieses den Schwefel daraus auf, welcher mit gefällt worden war, während ein weisses Pulver ungelöst bleibt, welches *Leucensulfid* (Leukanwasserstoffsäure) ist, auf welches wir wieder zurückkommen, indem es sich in höherer Temperatur in grösserer Menge bildet.

Was die kalte Lauge aufgelöst hat, ist allem Anscheine nach ein Gemenge von mehreren Körpern, welche aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel bestehen, die aber noch nicht auf eine befriedigende Weise haben getrennt werden können. Von gleicher Zusammensetzungsart sind auch die in Wasser unauflöslichen Körper, welche oben angeführt wurden.

Producte bei + 225°. Leukanwasserstoffsäure.

Bei + 225° sind die flüchtigen Producte dieselben wie bei + 200°. Der Rückstand in der Retorte ist zusammengebacken und braungelb. Siedendes Wasser zieht daraus Körper aus, welche den vorhin angeführten ähnlich sind, ohne

aber damit identisch zu sein. Aus dem in Wasser Unlöslichen zieht kalte Kalilauge einen braungelben Körper in kleiner Menge aus, während das Meiste unaufgelöst bleibt, sich aber in siedender Kalilauge auflöst mit dunkelgelbbrauner Farbe. Säuren schlagen daraus das Leucensulfid, gemengt mit Schwefel nieder, welcher daraus durch Kochen mit neutralem schwefligsauren Natron ausgezogen werden kann, worauf das Leucensulfid mit graulich weisser Farbe zurückbleibt, aus welchem Grunde der Name von λευκος, weiss, abgeleitet worden ist. Es ist pulverförmig, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, und mit brauner Farbe auflöslich in siedendem kaustischen Kali, aber es wird nicht von Säuren angegriffen. Es besteht aus $C^8H^{10}N^{10}S^2$. Aber da es mit Metallen nur schwer Verbindungen bildet, so konnte nicht definitiv geprüft werden, ob dieses 1 Atom entspricht.

Producte bei + 290° bis + 300°. Polién.

Zwischen + 290° und 300° erhält man das letzte Product von der Xanthanwasserstoffsäure. Es ist dann aller Schwefel in Gestalt von Schwefelkohlenstoff entfernt worden, und ein Körper zurückgeblieben, welchen Völckel anfangs *Polién* nannte, und welcher aus $C^5H^8N^8$ besteht. Wir werden darauf wieder zurückkommen und ihn als identisch mit Liebig's Melamin kennen lernen.

Auf ähnliche Weise hat Völckel *) die Zersetzungsproducte vom Rhodanammonium (schwefelblausauren Ammoniak) bei verschiedenen, aber bestimmten Temperaturen untersucht. Die Destillationsproducte von diesem Salze sind früher von

*) Poggend. Ann. LXI, 358.

Liebig untersucht worden. Völckel's Resultate weichen in verschiedenen Puncten von des letzteren Angaben ab.

Er bereitete das Rhodanammonium aus Rhodankalium auf die Weise, dass er Kaliumeisencyanür mit Schwefel schmolz, die Masse in Wasser auflöste, das Eisen durch Kali ausfällte, die filtrirte Lösung mit der erforderlichen Quantität Salmiak vermischte, zur Trockne verdunstete und dann den Rückstand mit starkem Alkohol auszog, welcher das Chlorkalium grösstentheils zurückliess. Die Alkohollösung wurde nun verdunstet. Das Salz enthielt allerdings ein wenig Chlorkalium, welches der Alkohol aufgelöst hatte, aber welches keinen Einfluss ausübte. Das Rhodanammonium schmilzt, aber es wird noch nicht bei + 170° zersetzt. Liebig gibt an, dass die Zersetzung einige wenige Grade über + 100° anfange und dass sie um so sicherer und besser stattfinde, je weniger man die Erhöhung der Temperatur über die beschleunige, in welcher das Salz anfängt zersetzt zu werden. Es bleibt unverändert flüssig bis + 205°, wobei ein schwaches Sieden entsteht, welches kurze Zeit dauert, und wobei zuerst Ammoniak und dann Schwefelkohlenstoff entwickelt werden, ausser einigen anderen Körpern, welche weiter unten angeführt werden sollen. Dieses Sieden hört jedoch bald auf und dann verändert sich das Salz in dieser Temperatur nicht weiter. Einige Grade darüber fängt es wieder an zu sieden, aber dies hört wieder auf, und bei + 250° ist die Zersetzung noch unvollständig, wiewohl das geschmolzene Salz eine dunkle Farbe bekommt. Erst zwischen + 260°

und 270° wird die Zersetzung fortdauernd. Die Gasentwickelung ist dann zuerst sehr heftig, und wenn diese dann anfängt aufzuhören, wird der Versuch unterbrochen.

Die flüchtigen Producte sind: Zuerst Ammoniak, dann Schwefelkohlenstoff, darauf Schwefel, höhere Sulfureta von Ammonium, Rhodanammonium, und in dem Retortenhalse setzen sich federähnliche Krystalle von Ammonium-Sulfocarbonat an, von dem ein Theil dem Gase durch das Ableitungsrohr bis in das Sperrwasser folgt, wodurch dieses zuerst gelb und in Berührung mit der Luft roth wird, wie dies von diesem Salze bekannt ist.

Der Rückstand in der Retorte, welcher bei + 260° noch flüssig ist, erstarrt beim Erkalten. Er enthält noch viel Rhodanammonium, ausser einigen neuen in kaltem Wasser löslichen Stoffen. Die Lösung ist gelb und es bleibt ein schmutzig grauer Körper unaufgelöst.

Der in Wasser unlösliche Rückstand wird mit kaltem Wasser gut ausgewaschen, welches dann der Lösung zugesetzt wird, und darauf mit Wasser gekocht, worin er sich grösstentheils auflöst, mit Zurücklassung eines geringen braunen Rückstandes.

Die siedend heisse Lösung ist gelb und setzt beim Erkalten einen gelben Körper = a ab, während die Flüssigkeit farblos wird. Verdunstet man sie dann bis zur Hälfte, so schlägt sich dabei ein weisser pulverförmiger Körper nieder = b. Wird darauf die Flüssigkeit bis auf $\frac{1}{4}$ von ihrem ursprünglichen Volum verdunstet, so schlägt sich daraus ein dritter, pulverförmiger Körper = c

nieder. Die Lösung enthält dann, ausser ein wenig von c, Rhodanammonium und einen vierten Körper, welcher krystallisirt = d, und welcher ausserdem in der ersten Lösung in kaltem Wasser in grösserer Menge aufgelöst enthalten ist.

1. Der Körper a besteht wiederum aus zweien, einem gelben und einem weissen. Der gelbe kann daraus durch kleine Quantitäten siedenden Wassers ausgezogen werden, aber keiner von beiden wird auf diese Weise frei von dem anderen erhalten. Der gelbe beträgt davon den geringsten Theil. Der weisse ist unlöslich in Alkohol und in Aether. Beide enthalten ungefähr 63 Proc. Stickstoff und ungefähr 28 Proc. Kohlenstoff. Der gelbe $4\frac{3}{8}$ und der weisse $3\frac{3}{4}$ Procent Schwefel. In dem gelben sind 3,81 und in dem weissen 4,49 Proc. Wasserstoff enthalten.

Alphénsulfid. Alphanwasserstoffsäure.

2. Der Körper b, gereinigt durch Wiederauflösen und Verdunsten, setzt sich in Gestalt eines weissen, nicht krystallinischen Pulvers ab, und wird von Völckel für eine bestimmte, ungemengte Verbindung gehalten, welche er *Alphénsulfid* (von ἀλφος, weiss) nennt. Sie besteht aus $C^{10}H^{20}N^{20}S^2 = C^{10}H^{18}N^{20}S + HS = C^{10}H^{18}N^{20}S^2 + H$. Sie ist wenig löslich in kaltem Wasser, leichter dagegen in siedendem und in Alkohol. Sie schmilzt beim Erhitzen, wird aber wenig über dem Schmelzpunkte in die gewöhnlichen flüchtigen Producte zersetzt, mit Zurücklassung eines graugelben Körpers, welcher in stärkerer Hitze ebenfalls verschwindet. Ihre Lösung in Wasser röthet schwach Lackmus, gibt mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen in Säuren unlöslichen, mit schwefelsaurem Kupferoxyd einen weissgrü-

nen, mit Quecksilberchlorid und mit schwefelsaurem Zinkoxyd einen weissen Niederschlag, aber durch Bleisalze wird sie nicht gefällt.

Phalénsulfid. Phalanwasserstoffsäure.

3. Der Körper c, gereinigt durch wiederholte Auflösung und Abscheidung, wobei das sich zuerst Absetzende nicht angewandt wurde, weil es Alphanwasserstoffsäure enthalten konnte, hat den Namen *Phalénsulfid* erhalten. Er ist im Ansehen und in seinen chemischen Verhältnissen dem vorhergehenden ähnlich, aber er hat eine davon abweichende Zusammensetzung, nämlich $= C^{12}H^{24}N^{24}S^{2}$, wovon nach der Theorie entweder 1 Atom Wasserstoffsulfid oder 1 Aequivalent Wasserstoff abgeht. Die Zersetzungs-Producte beim Erhitzen sind denen des vorhergehenden Körpers ähnlich.

Phelénsulfid. Phelanwasserstoffsäure.

4. Der Körper d, gewaschen mit Wasser und stark ausgepresst, wurde in warmem Alkohol aufaufgelöst. Die Lösung war etwas gelblich und setzte beim Erkalten zuerst kleine gelbliche Krystalle ab. Beim freiwilligen Verdunsten setzte sie ein Krystallpulver ab. Das sich zuletzt Absetzende wurde nicht angewandt, in der Vermuthung, dass es nicht rein sei. Dieser Körper ist *Phelénsulfid* genannt worden. Seine Lösung in Wasser röthet Lackmus und gibt ähnliche Niederschläge mit Metallsalzen, wie die der beiden vorhergehenden Körper, mit dem Unterschiede, dass sie nicht Zinksalze fällt. Er besteht aus $C^{14}H^{28}N^{28}S^{2}$, mit dem gewöhnlichen theoretischen Abzug von Wasserstoffsulfid oder nur von Wasserstoff. Die Zersetzungsproducte bei der trocknen Destillation sind denen der beiden vorhergehenden Körper ähnlich.

Argénsulfid. Arganwasserstoffsäure.

Wird die trockne Destillation des Rhodanam-

monius fortgesetzt, bis die Temperatur auf + 300°
gestiegen ist, und darin erhalten, so geschicht
die Zersetzung viel vollständiger. Die flüchtigen
Producte bleiben dieselben, aber der Rückstand
bekommt andere Eigenschaften. Das Rhodanammonium ist jedoch noch nicht ganz zerstört worden. Der Rückstand ist fest. Kaltes Wasser
zieht daraus Rhodanammoninm aus und lässt den
grössten Theil mit gelblicher grauweisser Farbe
zurück. Er wird mit kleinen Quantitäten Wasser wiederholt ausgekocht und die dadurch erhaltenen Lösungen vermischt und bis auf ein geringeres Volum verdunstet. Beim Erkalten schlägt
sich dann daraus ein weisser krystallinischer Körper nieder, welcher ein Gemenge von Phelanwasserstoffsäure mit einem neuen Körper ist, welcher *Argénsulfid* (von ἀργος, weiss), Arganwasserstoffsäure, genannt worden ist. Dieses Gemenge wird gut ausgepresst, die Phelanwasserstoffsäure daraus mit siedendem Alkohol ausgezogen, welcher auch einen kleinen Rückhalt von
Rhodanammonium auflöst. Das Ungelöste wird
mit kaltem Alkohol ausgewaschen, ausgepresst,
in siedendem Wasser aufgelöst und die Lösung
der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei
sich die Arganwasserstoffsäure in kleinen farblosen Krystallen absetzt. Sie schmilzt beim Erhitzen, aber sie wird ein wenig darüber mit
ähnlichen Producten, wie die der vorhergehenden
Körper, zersetzt. Ihre Lösung in Wasser reagirt schwach sauer und gibt weisse Niederschläge
mit salpetersaurem Siberoxyd und mit Quecksilberchlorid, aber sie fällt nicht die Salze von Blei
und Kupfer. Sie besteht aus $C^{16}H^{32}N^{32}S^{2}$. (Da

aber keine ihrer Verbindungen mit Metallen analysirt worden ist, so wäre es wohl möglich, dass sie nur die halbe Anzahl von Atomen enthält).

Alle diese jetzt beschriebenen, aus dem Rhodanammonium erhaltenen Körper stimmen darin mit einander überein, dass sie 2 Atome Schwefel, eine gleiche Anzahl von Stickstoff- und Wasserstoff-Atomen und halb so viele Atome von Kohlenstoff enthalten. Die Arganwasserstoffsäure ist die letzte von den schwefelhaltigen Verbindungen, welche vom Rhodanammonium hervorgebracht werden. Schon bei der Temperatur, in welcher Arganwasserstoffsäure gebildet wird, entsteht eine Portion von dem schwefelfreien Melamin. Was sich von dem Rückstande bei + 300° nicht in einer geringeren Portion Wassers auflöst, enthält Melamin, gemengt mit einem anderen ähnlichen nicht schwefelhaltigen Körper. Wird dieser Rückstand mit Wasser mehrere Male nach einander gekocht, so setzt die erste Abkochung, welche gleichwie die folgenden farblos ist, beim Erkalten einen weissen voluminösen Körper ab, welcher schwierig durch Filtriren abgeschieden werden kann, und welcher beim Trocknen zu einem sehr geringen Volum zusammenschrumpft. Derselbe wurde aus 27,65 Kohlenstoff, 68,38 Stickstoff und 3,97 Wasserstoff zusammengesetzt gefunden; aber da diese Resultate keinem einfachen Atom-Verhältnisse entsprechen, so ist er wahrscheinlich ein Gemenge. Er wurde in so geringer Menge erhalten, dass keine weitere Versuche damit angestellt werden konnten. Die zweite und dritte Abkochung setzte dagegen beim Erkalten Melamin ab, welches fast rein war. Aber das

Ungelöste enthält noch den grössten Theil davon; Es wird mit Salzsäure gekocht, welche einen durch Ammoniak fällbaren Körper auszieht, der ebenfalls in zu geringer Menge erhalten wurde, um genauer untersucht werden zu können. Der mit Salzsäure ausgekochte Rückstand wird mit verdünnter Kalilauge siedend behandelt, welche einen mit Säure daraus fällbaren, gelblichen Körper auszieht. Dann ist der Rückstand Melamin. Es ist weiss mit einem Stich in's Gelbe, was von einer Spur eines fremden Körpers herzurühren scheint (vielleicht auch von einer grösseren Dichtigkeit, als wenn es sich aus seiner Lösung in siedendem Wasser niederschlägt, wo es weiss erhalten wird).

Das Melamin, oder das oben sogenannte Polién, ist in siedendem Wasser in sehr geringer Menge auflöslich, woraus es sich, wie wir gesehen haben, beim Erkalten in Gestalt eines weissen Pulvers niederschlägt. Es ist vollkommen unauflöslich in Alkohol und in Aether, gibt bei der trocknen Destillation dieselben Producte wie die vorhergehenden Körper, mit Zurücklassung des grauweissen Körpers, welcher im Glühen verschwindet. Es löst sich leicht in einer starken, siedenden Lösung von kaustischem Kali und entwickelt, wenn man die Lösung kocht, Ammoniak.

Glaucén. In einer noch höheren Temperatur als + 300°, z. B. bei + 310° bis + 320°, ist die Arganwasserstoffsäure fast ganz zerstört, und nur noch Spuren von Rhodanammonium übrig, die durch Unterhaltung der Temperatur auch verschwinden. Dann bleibt Melamin zurück. Aber wird es einer noch höheren Temperatur ausgesetzt, so ent-

wickelt sich Ammoniak, indem der vorhin angeführte weissgraue Körper zurückbleibt, welcher *Glaucén* genannt worden ist. Ein Atom Melamin $= C^4H^8N^8$, verliert 1 Aequivalent Ammoniak $= NH^3$, und $C^4N^6H^2$ bleibt zurück, welches die Formel des *Glauçéns* ist. Es wird in stärkerer Hitze zerstört, indem es verschwindet, Cyanwasserstoffsäure, Stickstoff und Cyan gebend.

Die Zersetzung des Rhodanammoniums bei einer Temperatur von + 260° bis 270° geschieht auf die Weise, dass Ammoniak weggeht und Rhodanwasserstoffsäure zurückbleibt, die aber im Bildungsmomente in Xanthanwasserstoffsäure zerfällt, welche letztere mit dem Ammoniak Cyanammonium bildet. Die Xanthanwasserstoffsäure wird dann zersetzt, während der fortdauernden Zersetzung des Rhodanammoniums (dessen Ammoniak-Entwickelung die Bildung von Schwefelammonium und von Ammonium-Sulfocarbonat veranlasst) in den gelben Körper, welcher oben mit a bezeichnet wurde, und darauf entsteht unter Abgabe von mehr Schwefelkohlenstoff und Schwefel die Arganwasserstoffsäure. Die Bildung des Melamins kann summarisch auf die Weise dargestellt werden, dass 4 Atome Rhodanwasserstoffsäure 4 Atome Schwefelkohlenstoff abgeben und 1 Atom Melamin zurücklassen.

Völckel stellt dann die sehr wahrscheinliche Vermuthung auf, dass Liebig's Melam nichts anderes sei als ein Gemenge von Melamin und Glaucén. Er setzt ferner seine Behauptung fort, dass Mellan und Mellanwasserstoffsäure ebenfalls nur solche Gemenge seien. Dies mag mit dem Mellan in seinem rohen Zustande der Fall sein

können; aber wir müssen, nach dem was oben über das Mellan angeführt wurde, über die Natur desselben in diesem Zustande keinen Schluss ziehen, sondern diesen Körper beurtheilen, so wie er in den Mellanüren enthalten ist, weil dies sonst nur ein Kritiksiren über das rohe Product sein würde.

In einer späteren Abhandlung*) hat Völckel genauer den Körper studirt, den er zuerst Polien nannte, und hat gefunden, dass es mit Melamin identisch ist. Wir haben gesehen, dass sich sein Polien in geringer Menge in kalter kaustischer Kalilauge auflöst. Im Sieden löst es sich etwas mehr darin, aber unter Entwickelung von Ammoniak. Concentrirte Lauge löst es in Menge, aber mit Zersetzung auf. Dagegen verhält es sich gegen Säuren wie eine schwache Basis, indem es sich darin auflöst, aber durch Wasser daraus wieder niedergeschlagen wird. Der Niederschlag ist jedoch ein basisches Salz, aus dem man mit Alkali die Säure ausziehen kann. Leitet man über völlig trocknes Melamin einen Strom von wasserfreiem Salzsäuregas, so wird dieses Gas absorbirt, und nachdem der Ueberschuss an Salzsäuregas durch trockne Luft entfernt worden ist, hat man salzsaures Melamin. Bei zwei Versuchen hatten 100 Th. Melamin 28,256 Th. Salzsäure aufgenommen, woraus ein Atomgewicht von 1597,7 folgt. Aber da das Polien im Vorhergehenden $= C^4H^8N^8$ gefunden worden war, so ist es klar, dass dies nur $\frac{2}{3}$ von 1 Atom ausmacht, und dass die Formel $= C^6H^{12}N^{12}$ werden muss, welche

*) Poggend. Ann. LXII, 90.

das Atomgewicht = 1575,96 gibt, welches wiederum vollkommen Liebig's Melamin ist. Durch Kochen mit verdünnter Salzsäure verändert es sich nicht, aber bei der Behandlung mit concentrirter Salzsäure wechselt es an die Säure 2 Aequivalente Ammoniak aus, indem es anstatt derselben 2 Atome Wasser aufnimmt, wodurch Ammelin entsteht, welches = $C^6H^{10}N^{10}O^2$ ist, und dessen Zusammensetzung von Vöckel eben so, wie von Liebig gefunden wurde.

Aus der sauren Flüssigkeit, welches salzsaures Ammelin enthält, wird das Ammelin durch Ammoniak niedergeschlagen, in Gestalt einer weissen voluminösen Masse, deren Eigenschaften und Verhältnisse mit Liebig's Angaben übereinstimmend gefunden wurden.

Wird Melamin mit concentrirten Sauerstoffsäuren, z. B. mit Schwefelsäure oder mit Salpetersäure übergossen, so werden die 3 einfachen Atome Ammoniak gegen 3 Atome Wasser ausgewechselt, und dadurch entsteht Liebig's Ammelid = $C^6H^9N^9O^3$, dessen Atom wohl verdoppelt werden muss, indem es sonst nicht gewöhnlich ist, dass Stickstoff und Wasserstoff in gut bestimmten Atomgewichten von organischen Verbindungen nach einer ungeraden Zahl enthalten sind.

Wird die Einwirkung dieser Säuren auf das Ammelid noch weiter fortgesetzt, so werden noch 3 einfache Atome Ammoniak gegen 3 Atome Wasser ausgewechselt, wodurch Cyanurensäure = $C^6H^6N^6O^6$ entsteht.

In Betreff des Namens Polien, so kann er nicht beibehalten werden, sondern er muss gegen Melamin vertauscht werden, nicht blos deswegen,

weil dieser schon früher dafür gegeben worden ist, sondern auch aus dem Grunde, weil Polién den Namen für ein Radical vorstellt, während dagegen dieser Körper eine von jenen Basen ist, worin sich Ammoniak mit einem stickstoffhaltigen Körper gepaart hat $= NH^3 + C^6H^6N^{10}$.

Hierauf nahm er eine Untersuchung mit Liebig's Melam vor, und erhielt bei der Analyse dieselben Resultate wie Liebig, welche ziemlich der Formel $C^6H^9N^{11} = C^{12}H^{18}N^{22}$ entsprechen. Aber als das Melam mit siedendem Wasser behandelt wurde, so löste dieses daraus einen Körper auf, welcher sich daraus beim Erkalten in Gestalt eines weissen Pulvers niederschlug, welches bei der Analyse aus $C^{12}H^{21}N^{23}$ zusammengesetzt gefunden wurde, und bei dem die ungeraden Zahlen auszuweisen scheinen, dass es ein Gemenge ist, worin er Melamin annimmt und einen Körper, welcher aus $C^6H^{10}N^6$ bestehen kann, und welchen er Ammelen nennt.

Was nach den wiederholten Auskochungen von dem Melam übrig blieb, war ein weisser Körper, welchen er Albén nennt, welcher aus $C^{12}H^{18}N^{20}O^3$ zusammengesetzt gefunden wurde, und welcher sich durch anhaltendes Kochen mit schwacher Kalilauge in Ammelin verwandelte.

Völckel ist nicht zufrieden mit den Benennungen Alben und Ammelin, und schlägt vor, dass sie von mir in einem der Jahresberichte verändert werden möchten. In Betreff von Alben, so ist die bestimmte Endigung *en*, welche ein ternäres Radical bezeichnet, nicht gut für einen Körper gewählt, welcher 3 Atome Sauerstoff enthält. Setzt man voraus, dass ein ternäres Radi-

cal $= C^{12}H^{18}N^{20}$ existirt, so würde Alben der Name für dieses sein, und seine Verbindung mit Sauerstoff ist dann Albenoxyd. Will man ihm einen rein empirischen Namen geben, so kann es Albin genannt werden, weil die Endigung *in* keinem bestimmten Begriff entspricht. Was das Ammelen betrifft, so ist es ein bis jetzt noch zu problematischer Körper, um mit einem Namen belegt werden zu müssen.

Kocht man Melamin mit verdünnter Kalilauge, so löst es sich sehr langsam unter Entwickelung von Ammoniak auf. Die Lösung ist etwas gefärbt, und nach starkem Einkochen krystallisirt daraus ein Salz, welches durch ein wenig ausgefälltes, unzerstörtes Melamin verunreinigt ist. Sättigt man die Mutterlauge mit Essigsäure, so schlägt sich daraus Ammelin nieder.

Das Kalisalz besteht aus cyanurénsaurem Kali und einem Kalisalz mit einer anderen Säure, welche Liebig *) schon früher bemerkt, dargestellt und analysirt hat, aber ohne derselben einen Namen zu geben. Setzt man zu einer concentrirten Lösung von diesem Salz eine Säure, so schlägt sich die Säure daraus in Gestalt einer weissen Masse nieder, welche sowohl in siedendem Wasser als auch in siedendem Alkohol löslich ist, und aus denen sie in weissen glänzenden Nadeln anschiesst. Ihre Lösung reagirt sauer und fällt salpetersaures Silberoxyd. Völckel hat Liebig's Analyse dieser Säure berechnet und für die krystallisirte Säure die Formel $2\dot{H} + C^8H^2N^{10}O^2$ und für das Silbersalz die Formel $= 2\dot{A}g +$

*) Ann. der Ch. und Pharm. LXIII. 98.

$C^8H^2N^{10}O^2$ erhalten. Liebig hielt den Wasserstoffgehalt als unwesentlich, aber Völckel betrachtet ihn in Folge der Metamorphosen-Erscheinungen als der Säure wesentlich angehörig. Offenbar ist sie eine von den gepaarten Säuren, worin 1 Atom von dem Paarling mit 2 Atomen Säure oder deren Salz verbunden ist.

Cyanoxysulfid. Der gelbe Körper, welcher durch Chlor aus einer abgekühlten concentrirten Lösung von Rhodankalium (Jahresb. 1844, S. 90) niedergeschlagen wird, ist von Völckel *) von Neuem zum Gegenstand einer Untersuchung gemacht worden. Er hat ihn *Cyanoxysulfid* genannt, und er gibt an, dass wenn man ihn zuerst mit einer concentrirten Lösung von kaustischem Kali reibt, die Masse dann mit einer grösseren Menge Wassers verdünnt, die dadurch erhaltene klare Auflösung mit essigsaurem Bleioxyd niederschlägt und dann Essigsäure hinzufügt, bis die Flüssigkeit sauer reagirt, man eine gelbbraune Bleiverbindung erhalte, welche nach dem Trocknen 45,94 bis 46,23 Procent Blei enthält, und in welcher er durch Verbrennung 10,55 Procent Kohlenstoff gefunden hat. Diese Data stimmen sehr gut mit der Formel $2Pb + C^8N^8S^8O$ überein, woraus er den Schluss zieht, dass das von ihm früher (Jahresb. 1844, S. 91) bestimmte Atom-Verhältniss richtig sei. Nach allem diesen ist dieser Körper doch ein Gemenge, wie das früher bekannte Verhalten desselben zu Kali ausser allen Zweifel setzt. Dass er stets von gleicher Zusammensetzung erhalten wird, beruht darauf, dass die

*) Poggend. Ann. LXII, 607.

Körper, von denen er ausgemacht wird, stets in einerlei Verhältnisse gebildet werden. Völckel glaubt bestimmen zu können, dass er gemengt sei aus $C^4H^2N^4S^5$ und aus $C^4H^2N^4\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{S^3}$, in welchem letzteren Gliede er zu der metaleptischen Ansicht übergegangen ist, dass 1 Atom Sauerstoff 1 Atom Schwefel vorstellt. Alles dieses ist jedoch nichts anderes als eine blosse Vermuthung, gestützt auf eine Berechnung, die das Atomverhältniss gestattet, und sie kann sich in der That ganz anders verhalten. Es ist deutlich, dass ein Oxyd in der Schwefelverbindung enthalten ist, aber welches Radical das Oxyd hat, ist unbekannt. Da hier 2 Atome Blei als mit diesem Körper verbunden angegeben werden, so kann in der Berechnung der Fehler begangen worden sein, dass das eine Atom Blei als Oxyd mit dem sauerstoffhaltigen Körper verbunden ist und das andere mit der Schwefelverbindung. Bei so verwickelten Verhältnissen muss man nicht gar zu viel Vertrauen der einen oder anderen scheinbaren Uebereinstimmung schenken.

Er hat ferner gefunden *), dass sich die Xanthanwasserstoffsäure in der Kälte nicht durch trocknes Chlorgas verändert, aber dass sich, wenn man sie damit im Wasserbade behandelt, Salzsäure, Chlorschwefel und Chlorcyan entwickeln, und ein braunrother chlorhaltiger Rückstand gebildet wird, welcher aber nicht immer von einerlei Zusammensetzung erhalten wird. Er ist unlöslich in Wasser, wenig auflöslich in Alkohol,

*) Poggend. Ann. LXVII, 105.

aber er löst sich in siedender Kalilauge auf. Ausserdem bildet sich in geringer Menge ein weisser in Alkohol löslicher, aber in Wasser unlöslicher Körper, welchen er nach 3 Analysen als aus $C^{10}H^{6}N^{10}S^{6}Cl^{2}$ zusammengesetzt betrachtet.

Manche Leser dieses Berichts werden vielleicht denken, dass ich mich bei diesen Untersuchungen gar zu lange aufgehalten habe, bei denen doch viele Bestimmungen noch nicht mit der Sicherheit gemacht sein können, dass sie als definitiv anzunehmen seien. Aber Untersuchungen, welche eine so vollständige Folge bilden, sind für die Wissenschaft von einem weit höheren Werth, als zufällige Entdeckungen neuer Verbindungen, und die Wissenschaft ist Völckel grosse Verbindlichkeit schuldig für die Ausführung dieser mühsamen Arbeit und für die wichtigen Aufklärungen, welche durch sie gewonnen sind. Ich werde jetzt zur Vergleichung die procentischen Resultate der hier analysirten neuen Verbindungen anführen, welche bestimmte Namen haben. Im Vorhergehenden habe ich nur die Formeln dafür angegeben. Sie können, wenn man sie alle neben einander stellt, mit Leichtigkeit verglichen werden:

	Mellanwasserstoffsäure.		Porranwasserstoffsäure.		Phajanwasserstoffsäure.		Xytanwasserstoffsäure.		Leukanwasserstoffsäure.	
	Atome.	Procente.	Atome.	Procente.	Atome.	Procente.	Atome.	Procente.	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . . .	7	21,13	3	22,22	8	23,86	10	23,34	6	25,17
Wasserstoff . . .	8	2,07	4	2,48	10	2,50	14	2,72	10	3,49
Stickstoff . . .	8	28,19	4	35,19	12	41,69	18	48,94	10	48,87
Schwefel . . .	6	48,60	2	40,11	4	31,95	4	25,00	2	22,47
Atomgewicht =	2432,8		1002,67		2418,08		3218,32		1790,53.	

	Alphanwasserstoffsäure.		Phalanwasserstoffsäure.		Arganwasserstoffsäure.		Melamin. (Polien)		Glaucen.	
	Atome.	Procente.	Atome.	Procente.	Atome.	Procente.	Atome.	Procente.	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . . .	10	24,80	14	25,78	16	26,10	6	28,60	4	35,85
Wasserstoff . .	20	4,13	28	4,29	32	4,34	12	4,77	2	1,49
Stickstoff	20	57,79	28	60,09	32	60,81	12	66,63	6	66,66
Schwefel	2	13,28	2	9,84	2	8.75	—	—	—	—
Atomgewicht =	3028,51		4078,74		4604,23		1575,96		837,98.	

Zersetzung der Rhodanüre durch trockne Destillation.

Ueber die Zersetzung der Rhodanüre hat Gerhardt *) der französischen Academie der Wissenschaften durch Dumas eine Tabelle mitgetheilt, welche diese Zersetzungs-Phänomene ganz in ihrer Einfachheit darstellt. „Dieses Studium", so beginnt er, „hat mich zur Entdeckung mehrerer Fehler geführt, welche sich in allen chemischen Lehrbüchern fortgepflanzt haben, und welche auf eine besondere Weise die Geschichte von diesen Körpern verwirrt haben. Ich werde inzwischen zeigen, dass deren zahlreiche Metamorphosen von grosser Einfachheit sind." Darauf folgt die Aufstellung von dem was vorgeht, und was ich nicht anführe, weil Völckel **), mit dessen vorhergehenden Versuchen nichts von allem diesem übereinstimmt, seine Angaben über die Zersetzung einiger Rhodanüre von festen Basen geprüft und dieselben ganz ungegründet gefunden hat, woraus er den Schluss zieht, dass Gerhardt's Studium von der leichten Art gewesen sei, welche am Schreibtisch gemacht wird, und welche Probabilitäts-Theorien als Folgen von Versuchen auf dem Erfahrungswege gibt, was immer den theoretischen Darstellungen solcher Personen ein Cave aufdrückt. Derjenige, welcher ein Mal eine Erdichtung für geprüfte Wahrheit ausgegeben hat, muss darauf rechnen, dass er nachher in Allem kein Vertrauen findet.

Verbindungen des Urensulfids.

Völckel ***) hat ferner seine Ansichten über die Verbindungen des Urensulfids mit Schwefel

*) Comptes Rend. 1844. Prem. Sem. p. 158.
**) Poggend. Ann. LXIII, 106.
***) Das. p. 96.

und mit Schwefelbasen mitgetheilt. Sie sind eigentlich nichts anderes, als eine Aufstellung, wie er die richtige Natur verschiedener Verbindungen betrachtet, welche sonst nicht dahin gerechnet werden, z. B. Flavean besteht aus 2 Atomen Urensulfid und 1 Atom Wasserstoffsulfid, das Rubean aus 1 Atom von jedem, das Urensulfid in beiden zu $C^2N^2H^2S$ genommen. Was ich Urensulfid genannt, nennt er *Zweifach-Urensulfid*, und Zeise's Hydanzothin (Jahresbericht 1845, S. 94) nennt er *Doppelt-Schwefelwasserstoff Schwefelcyan*. In Betreff der Gründe für diese Ansichten muss ich auf die Abhandlung verweisen.

Ozon. Hervorbringung desselben auf chemischem Wege.

Schönbein *) hat mehrere Versuche über die Hervorbringung des Ozons auf rein chemischem Wege mitgetheilt. Man legt Phosphorstücke in mehrere grosse auf der Innenseite feuchte Flaschen, so dass sie nicht mit dem Wasser in Berührung kommen, verschliesst die Flaschen unvollkommen und lässt sie so bei + 12° bis 14° stehen. Ueber + 15° kann sich der Phosphor leicht entzünden, und unter + 12° geschieht der Process zu langsam. Wenn dann die Luft in den Flaschen ein hineingehaltenes Stück Lackmuspapier bleicht, so wird der Phosphor herausgenommen, die gebildete phosphorige Säure und Phosphorsäure gut mit Wasser herausgespült, so dass nichts davon zurückbleibt, und darauf eine Lösung von Jodkalium hineingegossen und die einb

*) Öfversigt af K. V. Akad. Förhandl. 1844. p. 71. 1845, p. 18. Archives de l'Electricité, No 15 p. 338. — Poggend. Ann. LXIII, 523. Ueber die Erzeugung des Ozons auf chemischem Wege, von C. F. Schönbein, Basel 1844, p. 88—95.

Flasche nach der anderen mit derselben Lösung behandelt, bis in jeder Flasche der Geruch nach Ozon ganz verschwunden ist. Die Lösung wird durch freigewordenes Jod braun. Man bereitet darauf neue Portionen Ozonluft, nachdem die Flaschen vorher mit ein wenig kaustischem Kali ausgespült worden sind, um das Jod daraus zu entfernen, und nachdem man darauf mit Wasser nachgespült hat. Man wendet dann dieselbe Jodlösung zum Ausziehen des Ozons an, bis diese Lösung farblos geworden ist.

Er hält sie dann für Ozonkalium. Sie ist neutral, aber sie setzt beim Verdunsten ein weisses Pulver (jodsaures Kali?) ab und wird dadurch alkalisch, worauf sie zuletzt ein etwas alkalisches Salz zurücklässt, welches bei der Reactionsprüfung die Gegenwart von jodsaurem Kali zeigt. Es wurde kein Versuch angestellt, um, z. B. mit Alkohol, auszuziehen, was nicht jodsaures Kali war, sondern es wurde dieses Salz, so wie es erhalten wurde, mit Säuren geprüft, welche daraus einen scharfen Geruch entwickelten, der zwischen dem von Brom und Jod steht, aber keinen Ozongeruch. Dieses riechende Gas bleichte, färbte Papier, welches mit einer mit Stärke gemischten Lösung von Jodkalium bestrichen war, blau, und wurde also als Ozon angesehen.

Dieser Versuch beweist gar nichts; denn wenn das Salz ein Haloidsalz ist, so müsste die Säure eine Wasserstoffsäure, aber keinen Salzbilder entwickeln. Enthielt es aber eine bemerkbare Quantität jodsauren Kali's, so kann durch die Einwirkung der Jodsäure die Jodwasserstoffsäure zersetzt werden, aber dann müsste, im Fall ein

Salzbilder in die Verbindung eingetreten ist, diese Lösung Kali enthalten haben, dessen Sauerstoff die Bildung der Jodsäure veranlasste.

Er hat nachher gefunden, dass beim Verbrennen im Allgemeinen Ozon gebildet wird. Trifft man Vorkehrungen, um die sich bildende Flüssigkeit aufsammeln zu können, wenn man ein Gemenge von Luft mit Aethergas durch erhitzten Platinschwamm treibt, so enthält diese Flüssigkeit einen Körper, welcher bleicht, Oxydulsalze und schweflige Säure oxydirt, Indigschwefelsäure gelb färbt, Schwefel aus Wasserstoffsulfid niederschlägt, und metallisches Quecksilber auflöst. Dasselbe ist der Fall, wenn man Wasserstoffgas anstatt Aethergas anwendet. Ein mit feuchtem Kleister, welcher Jodkalium enthält, bestrichenes Papier wird blau, wenn man die Oxydationsflamme des Löthrohrs darüber weggehen lässt; dies geschieht nicht in der Reductionsflamme, so dass durch diese, wenn das Papier vorher blau gemacht war, die blaue Farbe verschwindet.

Es bleibt immer noch übrig, diesen problematischen Körper in einer solchen Verbindung hervorzubringen, dass er mit anderen von derselben Art verglichen werden kann, und dass seine chemischen Eigenschaften genau studirt werden können. Die Hervorbringung des Ozons neben Sauerstoffgas durch einen starken hydroelektrischen Strom dürfte doch immer noch die sicherste Quelle zu seiner Gewinnung in einiger Menge sein, und es wird nicht fehlschlagen, dass er auf diese Weise, wenn auch nicht ohne Kosten, in der für eine zweckmässige chemische

Untersuchung hinreichenden Quantität wird gesammelt werden können.

Metalle. Verbindungen derselben mit Wasserstoff.

Ich habe im Jahresberichte 1844, S. 134, eine Angabe von Dupasquier angeführt, dass man bei der Auflösung von Eisen in Schwefelsäure ein Wasserstoffgas erhalten soll, welches mit Eisenwasserstoffgas gemengt sei, und im Jahresb. 1845, S. 139, eine Angabe von Meurer über die Bildung von Wismuthwasserstoffgas. Diese Angaben sind nun von Fresenius*) und Schlossberger genauer geprüft worden, wodurch sich ein vollkommen negatives Resultat ergeben hat. Sie fanden, was Dupasquier in Betreff der Verbrennung des Gases gegen eine Porcellanplatte angegeben hatte. Aber wurde das Gas zuerst durch Wasser in zwei Flaschen und dann durch ein langes Rohr geleitet, welches befeuchtete Baumwolle enthielt, so fand sich darin keine Spur von Eisen, welches dagegen in den Waschflaschen, besonders in der ersten angetroffen wurde, so wie es auch nicht ganz in der ersten Hälfte von der Baumwolle fehlte, so dass es deutlich eine Folge von dem feinen Rauch war, welcher beim Auflösen aufgespritzt wird. Aber dagegen brannte das Gas mit einer deutlichen grünen Flamme. War das Rohr, aus dem es hervorströmte, etwas weiter, so gab es keinen Fleck an Porcellan, aber wurde es feiner ausgezogen, so gab es einen um so viel grösseren Fleck, je feiner das Rohr war, und dieser Fleck war rothgelb, aber eisenfrei und er bestand aus Phosphorsäure und Phosphoroxyd. Sie leiteten das Gas durch Lösungen von

---

*) Ann. der Ch. u. Pharm. LI, 413.

Metallsalzen und fanden, dass diese dadurch getrübt wurden. In dem Niederschlage fanden sich Phosphormetall und Schwefelmetall, aber keine Spur von Eisen. Diese Versuche weisen also aus: 1) dass Eisen keine gasförmige Verbindung mit Wasserstoffgas eingeht, und 2) dass wenn das Eisen Phosphor enthält, viel davon beim Auflösen in Schwefelsäure oder Salzsäure in Gestalt von Phosphorwasserstoffgas weggeht.

Auch Meurer's factische Angabe fanden sie bestätigt, aber nicht den Schluss daraus. Sie erhielten beim Verbrennen des Gases gegen Porcellan Flecke, aber diese enthielten kein Wismuth, sondern Antimon, herrührend davon, dass in dem im Handel vorkommenden Wismuth häufig Antimon enthalten ist. Aus reinem Wismuthchlorid wurde nach dem Vermischen mit Zink und verdünnter Schwefelsäure keine Spur von irgend etwas Metallischem in dem Wasserstoffgase erhalten.

Im Uebrigen bestätigen sie auch durch ihre Versuche die Angaben von Meurer und Mosander über das Verhalten von frisch gefälltem Schwefelantimon und Schwefelarsenik bei der Marsh'schen Probe (Jahresb. 1845, S. 140).

Reduction der Chlormetalle durch Wasserstoffgas.

Peligot *) hat auf die grosse Leichtigkeit aufmerksam gemacht, mit welcher Chlormetalle in höherer Temperatur durch Wasserstoffgas reducirt werden. Eisenchlorür z. B. wird zu einem zusammenhängenden, fasrigen und geschmeidigen, fast silberweissen Eisen reducirt. Zur Bereitung von absolut reinen Metallen ist dies eine vortreffliche Methode, weil, wenn auch das Oxyd des

*) L'Institut, No 562, p. 329.

Metalls durch Wasserstoffgas reducirt werden kann, es häufig nicht eben so leicht ist, durch Fällung ein absolut reines Oxyd darzustellen, als durch Umkrystallisirungen ein vollkommen reines Chlorür oder Chlorid zu bereiten. Das Chlor wird von einem Theil der Metalle mit grösserer Leichtigkeit abgeschieden, als Sauerstoff, so z. B. habe ich *) gefunden, dass sich, wenn man sublimirtes Chromchlorid bis zum dunklen Rothglühen in einem Strom von wasserfreiem Wasserstoffgas erhitzt, Chlorür bildet, dass sich aber, wenn die Hitze bis zum völligen Rothglühen getrieben wird, die aber doch noch das Glas aushält, das Chromchlorür zu metallischem Chrom reducirt. Dagegen wird Silberoxyd durch Wasserstoffgas schon bei + 100° reducirt, während sich Chlorsilber nicht eher reducirt als bei der Schmelzhitze des Chlorsilbers, und dann sehr langsam und schwierig. Erst in der Glühhitze geht dies rascher.

Wirkung von Schwefel auf Metalllösungen.

Freundt **) hat einige Untersuchungen über das Verhalten gewaschener Schwefelblumen zu den Auflösungen verschiedener Metalle angestellt. Er fand, dass sich durch Erwärmen und Schütteln mit neutralem salpetersauren Silberoxyd Schwefelsilber und Schwefelsäure bilden, bis eine gewisse Portion Säure freigeworden ist. Wird diese dann genau gesättigt, so bildet sich Schwefelsilber von Neuem. Salpetersaures Quecksilberoxydul gibt ebenfalls Schwefelquecksilber, aber auf das Oxydsalz wirkt der Schwefel nicht. Er fällt

*) Öfversigt af K. V. Akad. Förhandl. 1844. p. 205.

**) Archiv d. Pharmac. XXXIX, 286.

ferner Schwefelblei aus basischem essigsauren Bleioxyd, bis dieses Salz neutral geworden ist. Er wirkt auch auf Zinnsalz, aber ob dies auf das Chlorür oder Chlorid geschieht, ist nicht angeführt worden. Ein Ueberschuss an Säure verhindert die Wirkung. Mit den Salzen von Kupfer, Eisen und Zink findet keine Veränderung statt, so wie auch nicht mit basischem Wismuthchlorid und Brechweinstein, selbst nicht mit Goldchlorid.

Hervorbringung der Nobili'schen Figuren auf Metallen.

Ueber die Methode, Metalle auf hydroelektrischem Wege mit Oxydschichten zu überziehen, welche mit verschiedenen Farben spielen (Nobili'sche Figuren) sind von Becquerel d. Aelt.*) Vorschriften mitgetheilt worden, auf welche ich verweise.

Er hat ferner über die Fällung der Metalle auf einander eine Menge von Untersuchungen angestellt**), theils ohne und theils mit Beihülfe des hydroëlektrischen Stroms. Dadurch hat er gefunden, dass ein fester Ueberzug von dem gefällten Metall stets am besten aus den Doppelchlorüren von Kalium oder Natrium mit dem Metall glückt, welches gefällt werden soll. Im Uebrigen muss ich auf die Versuche verweisen, welche die meisten so reducirbaren Metalle umfassen.

Fällung von Messing auf Metalle.

Eben so hat Jacobi***) eine Methode beschrieben, um mittelst des hydroëlektrischen Stroms ein Metall mit einem Messing-Ueberzug zu überziehen. Das Metall wird der ne-

*) Journ. f. pract. Chem. XXXIII, 65.
**) Comptes rend. 1844, Prem. Sem. p. 449.
***) Poggend. Ann. LXII, 230.

gative Leiter in einer ziemlich starken Lösung von Cyankalium, wo der positive Leiter von Kupfer ist. Bald darauf wird dann so viel Kupfer in der Flüssigkeit aufgelöst, dass es den negativen Leiter zu überziehen anfängt. Wenn hiervon die erste Spur bemerkt wird, so wechselt man den positiven Kupferleiter gegen einen Leiter von Zink, welches sich nun aufzulösen anfängt; während sich dann der Kupfergehalt allmälig auf den negativen Leiter niederschlägt, kommt auch Zink und die Farbe geht in Gelb über. Nachher kann man, um den Ueberzug dicker zu erhalten, eine Messingscheibe an den positiven Leiter anbringen. Im Uebrigen geht dies auch, wenn man mit Zink anfängt und dann Kupfer darauf legt. Die Farbe des Messings kann man beliebig modificiren durch ungleiche Ausfällung des einen oder anderen Metalls.

Zusammensetzung der Hydrate verschiedener Metalloxyde.

Schaffner *) hat Analysen von einigen Metalloxydhydraten mitgetheilt. Sie wurden im Allgemeinen bei + 100° getrocknet, und das Wasser wurde theils durch den blossen Glühverlust und theils durch Auffangen desselben in Chlorcalcium bestimmt.

Chromoxydhydrat, im Sieden gefällt mit Kalihydrat aus Chromchlorid, gab 30,46 bis 30,76 Procent Wasser $= \ddot{C}r + 4\dot{H}$, welches 30,62 enthält. Wenn das Oxyd in der Kälte durch Kali gefällt, in einem Ueberschuss davon wieder aufgelöst und aus dieser Lösung durch Salzsäure niedergeschlagen wurde, oder wenn es mit Ammoniak gefällt wurde, so enthielt es nach dem Trock-

*) Ann. der Chem. u. Pharm. LI, 168.

nen in der Wärme 35,27 bis 35,93 Procent Wasser $= \bar{\text{C}}\text{r} + 5\dot{\text{H}}$, welches 35,94 enthält; aber nach dem Trocknen über Schwefelsäure wurden darin fast 6 Atome Wasser gefunden. Vergleiche Jahresbericht 1843, S. 104.

Mangansuperoxydhydrat, gebildet durch Aussetzen von Oxydulhydrat an die Luft bis zur völligen Oxydation, enthielt 9,70 Procent Wasser, 9,34 entsprechend $\ddot{\text{M}}\text{n}^2\dot{\text{H}}$. Gefällt durch Kochen von schwefelsaurem Manganoxydul mit unterchlorigsaurem Natron, enthielt es 6,46 Proc. $\ddot{\text{M}}\text{n}^3\dot{\text{H}}$ enthält 6,38.

Manganoxydhydrat, gefällt durch allmälige Oxydation von Chlormangan nach dem Vermischen mit Salmiak und Ammoniak, gab 20,22 bis 20,75 Procent Wasser. $\dddot{\bar{\text{M}}}\text{n}\,\dot{\text{H}}^2$ enthält 20,36 Procent.

Wismuthoxydhydrat konnte nicht frei von Salpetersäure oder von Chlorwismuth erhalten werden. (S. weiter unten die Oxyde des Wismuths).

Cadmiumoxydhydrat wurde $= \dot{\text{C}}\text{d}\,\dot{\text{H}}$ gefunden.

Zinnoxydulhydrat, gefällt mit kohlensaurem Kali und getrocknet bei $+ 80^0$, gab nach dem Erhitzen in einem Strom von Kohlensäuregas 6,46 Procent Wasser. $\dot{\text{S}}\text{n}^2\dot{\text{H}}$ enthält 6,3 Proc.

Zinnoxydhydrat, mit Salpetersäure bereitet, gab bei 5 Versuchen nur 8 Procent Wasser, was $\ddot{\text{S}}\text{n}^3\dot{\text{H}}^2$ nahe kommt. Bei $+ 150^0$ getrocknet gab es 5,12 Procent Wasser $= \ddot{\text{S}}\text{n}^2\dot{\text{H}}$, was 5,67 Procent voraussetzt. (Vergl. ferner Fremy's weiter unten vorkommende Untersuchung der Zinnoxyde).

Bleioxydhydrat, gefällt mit Kali aus essigsau-

rem Bleioxyd, gab 3,6 Procent Wasser. $\dot{P}b^2\dot{H}$ enthält 3,73 Procent.

Eisenoxydhydrat, so wie es durch kaustisches Kali oder Ammoniak niedergeschlagen wird, ist $= \ddot{F}e\dot{H}$, und enthält 10,31 Procent Wasser. Das sich beim Oxydiren von metallischem Eisen in lufthaltigem Wasser bildende ist bekanntlich $= 2\ddot{F}e + 3\dot{H}$.

Kobaltoxydhydrat wurde $= \dot{C}o\dot{H}$ gefunden, aber das

Nickeloxydhydrat enthielt 23,4 bis 24,09 Procent Wasser, was $\dot{N}i^4\dot{H}^5$ entspricht, welche Formel 24,17 Procent voraussetzt.

Kupferoxydhydrat ist $= \dot{C}u\dot{H}$. Das braune Oxyd, welches im Sieden durch kaustisches Kali im Ueberschuss gefällt wird, enthält nach mehreren Analysen 4,8 Procent Wasser, was sehr nahe $\dot{C}u^4\dot{H}$ entspricht.

Quecksilberoxydhydrat, gefällt durch kaustisches Kali aus einer Lösung von Quecksilberchlorid, enthält 19,96 bis 20,5 Procent Wasser $= \dot{H}g\dot{H}^3$, welches 20,45 Procent verlangt. Sonderbar genug wird es am häufigsten wasserfrei erhalten.

Silberoxydhydrat schien nach dem Trocknen bei $+ 50^0$ nur $\frac{1}{8}$ Atom Wasser zu enthalten. Richtiger wäre es gewesen, das Hydrat über Schwefelsäure zu trocknen, weil der Gehalt bei $+ 50^0$ nur eine blosse, von der Zeit abhängige Zufälligkeit sein kann.

Antimonoxydhydrat wurde durch Auflösen von Schwefelantimon in kaustischem Kali, Ausfällen des Schwefels aus dieser Lösung durch schwefel-

saures Kupferoxyd, und nachheriges Niederschlagen des Antimonoxyds durch Essigsäure erhalten. Es enthielt 10,9 bis 11,2 Wasser; $\dot{\ddot{S}}b\dot{H}^2$ enthält 10,52 Procent.

Alkali- und Erden-bildende Metalle.
Tetrasulfuretum von Ammonium.

Fritzsche*) hat eine neue, krystallisirende Schwefelungsstufe vom Ammonium beschrieben, in welcher dieses mit 4 Atomen Schwefel verbunden ist. Sie wird erhalten, wenn man in die Mutterlauge, aus welcher sich das Pentasulfuretum (Jahresb. 1843, S. 99) abgesetzt hat, abwechselnd Ammoniakgas und Schwefelwasserstoffgas einleitet, während die Flüssigkeit so viel wie möglich abgekühlt erhalten wird. Sie erstarrt dann zuletzt zu einem schwefelgelben Magma von Krystallen. Wird sie hierauf gelinde erwärmt, so lösen sich die Krystalle auf, und das Sulfuret setzt sich darauf beim langsamen Erkalten in Krystallen von 1 bis 2 Linien Durchmesser und mit rein schwefelgelber Farbe wieder ab. So lange die Krystalle noch in der Mutterlauge sind, oder nach dem Herausnehmen von einer Atmosphäre umgeben werden, welche Schwefelammonium enthält, behalten sie ihre Durchsichtigkeit, aber im entgegengesetzten Falle werden sie sogleich trübe, dadurch, dass Schwefelammonium davon abdunstet, wodurch sich zuerst höhere und röthere Sulfureta bilden, worauf blosser Schwefel die Oberfläche derselben überzieht. Bei der Analyse wurden darin 22,0 Th. Ammonium und 78,0 Th Schwefel gefunden $= \text{N}\!\!\!\text{H}^4 S^4$. Sie sind wasserfrei und leicht auflöslich in Wasser. Eine concentrirte Lösung lässt sich aufbewahren, aber aus einer verdünnten Lö-

*) Journ. f. pract. Chem. XXXII, 313.

sung schlägt sich Schwefel nieder. Die Quantität, welche sich davon niederschlägt, ist sehr variirend, wahrscheinlich von der Verdünnung abhängig. Der gefällte Schwefel ist weich und klebrig, und Fritzsche betrachtet ihn im Zustande von Sγ, besonders da er allmälig zu gewöhnlichem krystallisirten Schwefel erstarrt. Aber es ist möglich, dass die Klebrigkeit einen anderen Grund hat. Enthält die Flüssigkeit frei gewordenes Ammoniak, so hat sich Wasserstoffsulfid gebildet, welches den Schwefel in eine ähnliche zähe Masse verwandelt, die an die Finger klebt wie Terpenthin, welche aber allmälig das Wasserstoffsulfid verliert und erstarrt. Das Tetrasulfuretum löst sich leicht in luftfreiem Alkohol, wird aber die Lösung von der Luft berührt, so absorbirt sie Sauerstoff, wodurch sich viel krystallinischer Schwefel abscheidet und sich ein noch nicht untersuchtes, aromatisch riechendes Product bildet. Es wird in der Wärme zersetzt, indem sich Schwefelammonium, NH^4S, verflüchtigt und Schwefel zurückbleibt, ohne dass die Masse schmilzt, bis dieser Schwefel durch die Hitze flüssig wird, wobei aber der noch unzersetzte Theil feste Form behält. Fritzsche gibt an, dass sich dabei Ammoniumsulfhydrat in Krystallen sublimire. Aber in diesem Falle müsste auch Ammoniak frei gemacht werden.

Versuche, niedrigere Schwefelungsstufen krystallisirt darzustellen, glückten nicht. Die erhaltenen Krystalle waren Ammoniumsulfhydrat, und diese waren grossblättrig, farblos und wasserfrei. Aus einer Lösung von dem Disulfuretum wurde nur das Tetrasulfuretum krystallisirt erhalten, wo-

nach es aussieht, als könnten die niedrigeren Sulfureta nicht bei Gegenwart von Wasser krystallisirt dargestellt werden.

Schwefelcalcium.

In Bezug auf das, was ich im Jahresberichte 1844, S. 111, über einen von mir angestellten Versuch mittheilte, bei dem durch Brennen von carrarischem Marmor bereitete Kalkerde durch Glühen in Schwefelwasserstoffgas in Schwefelcalcium verwandelt wurde, welches schwach röthliche Körner bildete, und welches sich, in einer verschlossenen Flasche mit Wasser übergossen, mehrere Monate lang unverändert erhielt, hat H. Rose *) aus reiner Kalkerde durch Glühen in Schwefelwasserstoffgas Schwefelcalcium dargestellt, dasselbe mehrere Male mit durch Auskochen von Luft befreitem Wasser behandelt, und hat zuletzt nur Kalkwasser erhalten, worauf sich der dann noch ungelöste Theil in Salzsäure ohne Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas auflöste, woraus also folgt, dass Wasser über Schwefelcalcium häufig gewechselt, Kalkerde und Calciumsulfhydrat hervorbringt. Geschieht dies nicht jedes Mal in einer grösseren Quantität, so gleichen sich unsere Erfahrungen sehr gut aus.

Phosphorcalcium.

Paul Thénard **) hat die Bildung von Phosphorcalcium untersucht, und auf eine sehr befriedigende Weise die Phänomene erforscht, welche bei der Einwirkung von Phosphor auf glühende Kalkerde beim Ausschluss der Luft stattfinden. Thénard hielt Kalkerde in einem angemessenen Apparate glühend und leitete Phosphor in Gas-

*) Poggend. Ann. LXI, 069.

**) Journ. de Pharm. et de Ch. VI, 174.

form hindurch, worauf er bestimmte, wie viel die Kalkerde dabei an Gewicht zugenommen hatte. Diese Gewichts-Vermehrung entspricht 1 Aequivalent Phosphor auf 2 Atome Kalkerde. Um zu bestimmen, wie die Bestandtheile dieser Verbindung geordnet seien, schüttete er ein bestimmtes Gewicht davon in Salzsäure, welche es auflöste unter Entwickelung von nicht selbst entzündlichem Phosphorwasserstoffgas und unter Abscheidung von festem Phosphorhydrür. Die Lösung in Salzsäure wurde abgeschieden, und der phosphorsaure Kalk daraus durch Ammoniak niedergeschlagen und dann sein Gewicht bestimmt. Ein gleiches Gewicht Phosphorcalcium wurde zuerst mit Salzsäure behandelt und dann, nachdem das Phosphorwasserstoffgas weggegangen war, Salpetersäure hinzugesetzt, um das gefällte Phosphorhydrür in Phosphorsäure zu oxydiren. Als darauf diese Lösung mit kaustischem Ammoniak niedergeschlagen wurde, so erhielt er genau 2 Mal so viel phosphorsauren Kalk, wie aus der Lösung in Salzsäure. Da durch die Versuche über den flüssigen Phosphorwasserstoff bekannt geworden war, dass sich dieser so theilt, dass aus $5PH^2$ 3 Atome PH^3 und 1 Atom P^2H entstehen, so wurde dadurch das Gewicht des in Gasform weggegangenen Phosphors bekannt.

Hieraus folgt dann, dass von 14 Atomen Kalkerde und 7 Aequivalenten Phosphor ein Gemenge oder eine Verbindung von 2 Atomen neutraler phosphorsaurer Kalkerde und 5 Atomen Phosphorcalcium entstehen, worin jedes Aequivalent Phosphor, gleichwie in den neutralen Salzen, 2 Atome

Calcium aufnimmt, so dass die Formel $= 2\dot{C}a^2\ddot{\bar{P}} + 5Ca^2P$ wird.

Dieses Gemenge wird, wenn man es mit luftfreiem Wasser behandelt, auf die Weise zersetzt, dass sich das Calcium zu Kalkerde oxydirt, während sich der Phosphor mit dem Wasserstoff zu flüssigem Phosphorwasserstoff vereinigt. Die Flüssigkeit wird alkalisch und sie enthält kaum eine Spur von unterphosphoriger Säure; aber bleibt sie sich überlassen, so zersetzt sich die flüssige Verbindung in festen und in gasförmigen selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff. Allmälig fängt dann der feste Phosphorwasserstoff an, unter dem Einflusse der Kalkerde das Wasser zu zersetzen, indem sich allmälig Wasserstoffgas entwickelt und unterphosphorigsaure Kalkerde gebildet wird.

Beim Uebergiessen mit starker Salzsäure wird das Phosphorcalcium zersetzt, das Chlor vereinigt sich mit Calcium und der Phosphor mit Wasserstoff, aber die Verbindung PH^2 zersetzt sich so augenblicklich in P^2H und in PH^3, dass nicht einmal so viel von der flüssigen Verbindung übrig bleibt, um das PH^5 selbstentzündlich zu machen. Mit schwacher Salzsäure erhält man dies dagegen selbstentzündlich.

Aluminium.

Wöhler*) hat einige nähere Untersuchungen über das Aluminium angestellt, so wie dies durch Reduction von Chloraluminium mit Kalium erhalten wird. Es ist ein ziemlich leicht schmelzbares, geschmeidiges Metall. Betrachtet man das erhaltene Metallpulver unter einem Mikroscope,

*) Öfversigt af K. V. Akad. Förhandl. 1845, p. 25. und Annal. d. Ch. u. Phar. LIII, 422.

so sieht man, dass es aus lauter Kugeln besteht. Einige derselben sind zuweilen schon mit dem blossen Auge erkennbar, und Wöhler hat sie von der Grösse eines Stecknadelknopfs erhalten. Diese lassen sich zu dünnem Blech ausschmieden, ohne an den Rändern Risse zu bekommen. Das Metall hat die Farbe und den Glanz von Zinn und bleibt an der Luft blank. Es hat durchaus keine Wirkung auf die Magnetnadel. Specif. Gewicht = 2,67. Von kaltem Wasser wird es nicht verändert, aber bei + 100° oxydirt es sich darin mit Entwickelung von Wasserstoffgas. In kalter Kalilauge löst es sich mit Brausen auf. In Sauerstoffgas entzündet es sich nicht eher, als bis es darin zum starken Glühen gekommen ist; aber dann brennt es darin mit weissem Feuer wie Zink, die Thonerde schmilzt und schliesst häufig Kugeln von Aluminium ein, so dass sie gegen die Verbrennung geschützt werden. Steckt man ausgeschmiedetes Aluminium in eine geschmolzene Perle von Boraxglas, und erhitzt in der inneren Flamme, so schmilzt es zu einer Kugel, die sich, wenn man zu lange darauf blässt, oxydirt und verschwindet. Es schmilzt auch in Phosphorsalz, aber mit grösserem Verlust, weil sich die Phosphorsäure leichter reducirt, so dass aus der Kugel während des Blasens grosse Gasblasen aufsteigen. Ein Versuch, eine grössere Menge von Aluminium in einem Tiegel mittelst Boraxglas zusammen zu schmelzen, missglückte; wahrscheinlich weil sich das geschmolzne Aluminium auf die Oberfläche begab und verbrannte; das Boraxglas war nachher in eine braune Schlacke verwandelt, wahrscheinlich gefärbt durch Bor.

Blankes ausgeschmiedetes Aluminium reducirt nicht das Metall aus neutralem salpetersaurem Silberoxyd oder Bleioxyd; berührt man es aber darin mit Zink, so überzieht es sich mit reducirtem Metall, so lange die Berührung fortdauert, was aber aufhört, wenn man das Zink wegnimmt. Setzt man aber Ammoniak zu dem Silbersalze oder legt man es in eine Auflösung von Bleioxyd in Kali so werden sie mit Leichtigkeit reducirt. Das abgesetzte Metall kann leicht von dem Aluminium abgelöst werden, welches blank darunter liegt. Kupfer schlägt sich aus einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd schwierig darauf nieder, aber es wird sehr dicht. Dagegen fällt es kein Kupfer aus einem in Ammoniak aufgelösten Kupfersalze.

Zirkonium und Zirkonerde

R. Hermann *) hat eine Monographie der Zirkonerde mitgetheilt. Er bereitete sie aus den grossen, reinen Zirkonen vom Ilmengebirge. Das Mineral wird zu Pulver gerieben, das Pulver geschlämmt und in guter Glühhitze mit seiner vierfachen Gewichtsmenge Natronhydrats zusammengeschmolzen. Die Masse wird in Salzsäure aufgelöst, die Lösung von dem unzersetzten Theil abfiltrirt und zur Trockne verdunstet, worauf, wenn man den Rückstand zuerst mit Salzsäure durchfeuchtet und dann in Wasser auflöst, die Kieselerde ungelöst zurückbleibt. Aus der filtrirten Flüssigkeit krystallisirt nach dem Verdunsten basisches Chlorzirkonium, welches durch Umkrystallisirungen gereinigt wird. Dann wird daraus die reine Zirkonerde durch Ammoniak niedergeschlagen. Durch Kali wird sie stets kalihal-

*) Journ. f. pract. Chem. XXXI, 75.

tig erhalten, in welchem Falle ihr Hydrat niemals beim Erhitzen verglimmt. Er schlägt auch die Lösung in salzsäurehaltigem Wasser, nachdem daraus die Kieselerde abgeschieden worden ist, im Sieden mit schwefelsaurem Kali nieder, filtrirt den Niederschlag ab, neutralisirt die freigewordene Säure mit kohlensaurem Kali und kocht von Neuem mit schwefelsaurem Kali, wodurch noch mehr Zirkonerde erhalten wird. Der gewaschene Niederschlag, welcher basische schwefelsaure Zirkonerde ist, wird mit seiner doppelten Gewichtsmenge Natronhydrats geglüht, das Natron mit Wasser gut wieder ausgewaschen, die ungelöste Zirkonerde in Salzsäure aufgelöst und mit kaustischem Ammoniak daraus niedergeschlagen.

Aus eisenhaltigen Zirkonen glückt es niemals, nach der von Berthier angegebenen Methode eine eisenfreie Zirkonerde zu erhalten.

Er fand, dass das sublimirte neutrale Chlorzirkonium aus 38,5 Zirkonium und 61,5 Chlor besteht, aber er hat nicht die Einzelheiten des Versuchs angegeben, wie viel Chlorsilber und wie viel Zirkonerde er aus einem bestimmten Gewicht davon erhielt. Hiernach berechnet er das Aequivalentgewicht des Zirkoniums zu 831,3, was um 7,1 niedriger ist, als ich bei der Zirkonerde gefunden habe, welche aus klaren Hyacinthen von Expailly abgeschieden worden war. Aus ceylonischen Hyacinthen ausgezogene Zirkonerde gab das Aequivalentgewicht des Zirkoniums $= 851,40$.

Er hat ferner gefunden, dass das Hydrat der Zirkonerde, wenn es über Schwefelsäure bei $+ 18^{0}$ getrocknet worden ist, 22,83 Procent Wasser enthält $= \ddot{Z}r\dot{H}^{3}$.

Norerde.

L. Svanberg *) hat gefunden, dass die Zirkonerde in den norwegischen Zirkonen ein Gemenge von Zirkonerde und einer anderen Erde ist, welche jener ähnlich ist, sich aber doch in mehreren ihrer Eigenschaften von der eigentlichen Zirkonerde unterscheidet. Sie hat ein niedrigeres Atomgewicht, wird nicht durch schwefelsaures Kali gefällt, ihr Salz mit Oxalsäure ist leichter löslich als das der Zirkonerde, und ihr Chlorid löst sich in viel grösserer Menge in Salzsäure. Er hat diese neue Erde *Norerde* und ihr Radical *Nor* (Norium) genannt, von *Nore*, dem Genius von Norwegen. Sie ist auch in den Zirkonen vom Ilmengebirge enthalten, und scheint auch in geringerer Menge in den Hyacinthen von Ceylon und Expailly vorzukommen.

Andere neue Erden.

Er hat ferner gefunden **), dass die Zirkonerde aus dem Eudialyt, ausser Ceroxyd und dessen Begleitern, zwei andere Oxyde oder Erden enthält, denen er noch keine Namen gegeben hat, und wovon die eine auf den ersten Blick der Yttererde ähnelt, sich aber davon durch ihr niedrigeres Atomgewicht unterscheidet, so wie durch basische Salze, welche sie mit Schwefelsäure in Verhältnissen bildet, welche ein nach der Formel $\dddot{R}$ zusammengesetztes Oxyd ausweisen und welche sind: $\dddot{R}\dddot{S}^3$, $\dddot{R}\dddot{S}$ und $\dddot{R}^3\dddot{S}$, und durch die grosse Leichtlöslichkeit ihres schwefelsauren Doppelsalzes mit Kali.

Die andere ist ein gelbes Oxyd, welches durch stärkere Oxydation die Farbe verliert. Es ist

*) Öfversigt af K. V. Akad. Förhandl. 1845. p. 37.

**) Das. p. 39.

jedoch nur in so geringer Menge vorhanden, dass seine Eigenthümlichkeiten noch nicht hinreichend bestimmt werden konnten.

Ich werde wohl in einem folgenden Jahresberichte über diese Entdeckungen weiter berichten können, wenn sie im Druck ausführlicher mitgetheilt worden sind.

Elektronegative Metalle. Antimon. Arsenikgehalt desselben.

In der kürzlich herausgekommenen 5ten deutschen Auflage meines Lehrbuchs der Chemie habe ich im Th. II, S. 282, angeführt, dass man nach Liebig's Reinigungsmethode des Antimons von Arsenik das erstere niemals so frei von Arsenik erhalte, wie nach der von Wöhler angegebenen Reinigungsmethode. Dies scheint Liebig übel genommen zu haben und er erklärt *), dass die von ihm angegebene Reinigungsmethode in dem Laboratorium zu Giessen „*viele hundert Male* ausgeführt worden sei und niemals fehlgeschlagen habe." Er kann also nicht begreifen, worauf mein „Verdammungs-Urtheil" beruht. Ich will es hier sagen: es beruht auf Versuchen von mir selbst, von Mosander und von Berlin, welche zum Zweck hatten, in der schwedischen Pharmacopoe eine Bereitungsmethode von arsenikfreiem Antimon angeben zu können, was nach Liebig's Vorschrift *immer fehlschlug*. Es kommt ganz und gar darauf an, wie man sein Antimon auf einen geringen Gehalt an Arsenik zu prüfen versteht. Wird dies nicht recht genau gemacht, wiewohl nichts leichter ist, so kann man sich täuschen, und hier kommt es nicht darauf an, wie viele hundert Male man dieselbe Operation ausführt, son-

*) Ann. der Ch. und Pharm. L, 293.

dern mit wie gewissenhafter Genauigkeit man sie einige wenige Male macht. Meine und die Erfahrung der eben genannten Chemiker besteht darin, dass Liebig's Reinigungsmethode nicht die letzte Spur von Arsenik auszieht.

Liebig's oben erwähnter Artikel hat Bucholz *) zu der Mittheilung veranlasst, dass ihm Liebig's Methode niemals geglückt sei, selbst wenn er den erhaltenen Regulus noch 12 Mal mit kohlensaurem Natron umgeschmolzen habe, und dass ihm Trommsdorff der Aelt. seine ebenfalls negative Erfahrung mitgetheilt hätte. Dagegen hat Trommsdorff d. J. eine Parthie arsenikfreies Schwefelantimon bekommen, woraus er einen arsenikfreien Regulus Antimonii bereitet und in den Handel bringt.

Der Redacteur des Pharmaceutischen Centralblatts **), welcher sich vorgesetzt zu haben scheint, es übel zu nehmen, wenn Jemand nicht Liebig's Ueberzeugung theilt, hat zu Liebig's Vertheidigung das ganz spashafte Argument ausgedacht, „dass es so arsenikhaltige Sorten von Schwefelantimon geben dürfte, dass Liebig's Methode für sie unzureichend zu sein scheine."

Chrom. Oxyd-Oxydul desselben.

Peligot ***) hat den Oxydationsgrad des Chroms untersucht, welcher bei der Zersetzung des Chromchlorürs (Jahresbericht 1844, S. 231) durch kaustisches Kali abgeschieden wird. Dabei scheidet sich allerdings Chromoxydul ab, aber dies hat ein so grosses Vereinigungsstreben zum Sauerstoff, dass es Wasser mit Entwickelung von Was-

*) Archiv d. Pharmac. XL, 7.
**) Pharmac. Centralblatt, 1844, S. 910.
***) Ann. de Ch. et de Phys. XII, 539.

serstoffgas zersetzt und Chromoxyd - Oxydul bildet. Peligot liess die blaue Lösung des Chlorürs in einer Eprouvette über Quecksilber aufsteigen und setzte dann Kalihydrat hinzu, wodurch unter Entwicklung von Wasserstoffgas ein braunes Oxyd niederfiel, was dann auf ein Filtrum genommen, mit siedendem Wasser gewaschen, und über Schwefelsäure getrocknet wurde. Es sieht wie spanischer Schnupftaback aus. Erhitzt man es in einem kleinen Destillations - Apparate, so entwickelt sich Wasserstoffgas unter lebhafter Feuer - Erscheinung, indem Chromoxyd zurückbleibt. Durch Berechnung nach den Gewichten des angewandten braunen Oxyd-Oxyduls und des erhaltenen Chromoxyds, so wie nach dem Volum des entwickelten Wasserstoffgases, wurde es aus $\dot{Cr}\,\dddot{\bar{C}r} + \dot{\bar{H}}$ zusammengesetzt gefunden, worin der Sauerstoff der Hälfte des Wassers hinreichend ist, um des Oxydul in Oxyd zu verwandeln. Inzwischen fand er, dass das Oxyd-Oxydul immer eine geringe Spur von Kali zurückhielt, welche durch das sorgfältigste Auswaschen nicht daraus entfernt werden konnte. Das getrocknete Oxyd-Oxydul wurde wenig von Säuren angegriffen.

Schon vor länger als einem Jahre theilte mir Moberg, welcher zuerst das Chromchlorür entdeckte, mit, dass er aus diesem Chlorür ein braunes Oxyd erhalten habe, aber da er bei mehreren, mir ebenfalls mitgetheilten Versuchen zur Analyse desselben stets mehr Sauerstoff erhalten hatte, als das Oxydul enthalten konnte, und weniger als dem Oxyd entspricht, ohne einzusehen, worin der vermehrte Gehalt an Sauerstoff seinen Grund habe, so scheint er, soviel ich

weiss, seine Versuche darüber nicht publicirt zu haben.

Krystallisirtes Chromoxyd.

Fremy*) hat gefunden, dass neutrales chromsaures Kali, wenn man es in einem Strom von wasserfreiem Chlorgas bis zum Glühen erhitzt, in Chromoxyd und in Chlorkalium zersetzt wird. Das dadurch sich bildende Chromoxyd wird krystallisirt erhalten. Bei einer Temperatur bis höchstens zum Rothbraunglühen schiesst es in breiten Blättern von grüner Farbe an. Aber beim starken Rothglühen bildet es kleine braune und harte Krystalle, ganz ähnlich denen, welche nach Wöhler beim Durchleiten des Chrom-Biaci-Chlorids durch ein glühendes Rohr erhalten werden.

Chromsuperoxyd.

Krüger**) hat gezeigt, dass sich Chromoxydhydrat, wenn man es aus einer verdünnten Lösung von Chromchlorid fällt und nach dem Auswaschen lange Zeit stark erhitzt, so dass aber die Temperatur nicht bis zum Glühen geht, superoxydirt und braun wird, so dass es dann von siedender Salzsäure mit Entwickelung von Chlor aufgelöst wird. Dagegen löst es sich nicht in Salpetersäure. Durch kaustisches Kali wird daraus keine Chromsäure ausgezogen. Beim Erhitzen bis zum Glühen gibt es Sauerstoffgas, aber den grössten Theil davon in dem Augenblicke, worin es verglimmt. Dann bleibt grünes Oxyd zurück.

Das Verglimmungs-Phänomen des Hydrats geschieht am leichtesten und brillantesten in Sauerstoffgas, wodurch er anfangs zu der Vermuthung geführt

*) Journ. de Ph. et de Ch. V, 105. Ann. de Ch. et de Phys. XII, 457.

**) Poggend. Ann. LXI, 218 und 406.

wurde, dass eine Oxydation und darauf wieder folgende Abscheidung von Sauerstoffgas das Phänomen bedinge. Aber nachher fand er, dass es auch sowohl in Kohlensäuregas als auch in Wasserstoffgas stattfindet, wiewohl dann eine stärkere Hitze dazu erforderlich ist. Ein bis zum anfangenden Glühen in Kohlensäuregas erhitztes Chromoxydhydrat verglimmt in derselben Temperatur sogleich, wenn die Kohlensäure gegen atmosphärische Luft gewechselt wird.

Das neutrale chromsaure Chromoxyd, welches durch Fällen aus Chromchlorid mit neutralem chromsauren Alkali erhalten wird und welches eine wirkliche Verbindung der Säure mit dem Oxyd ist, aus welcher Kali die Säure auszieht, was auch Wasser beim langen Auswaschen thut, gibt beim Erhitzen Wasser, was jedoch erst über + 110° völlig daraus weggeht, und lässt schwarzes Chromsuperoxyd zurück. Da das gelbe chromsaure Chromoxyd $= \dddot{\overline{Cr}} + 3\dddot{Cr}$ ist, und also auf 5 Atome Chrom 12 Atome Sauerstoff enthält, das Chromsuperoxyd aber $= \ddot{Cr}$ ist, so muss das erstere bei dem Uebergang in $5\ddot{C}$ zwei Atome Sauerstoff abgeben. Es ist zu bedauern, dass darüber kein Versuch angestellt worden ist. Auf jeden Fall kann dies eine leichte Methode werden, Chrombioxyd zu bereiten. Beim Glühen verglimmt es unter Entwickelung von Sauerstoffgas zu Oxyd.

Fremy hat (am oben angef. Ort) angegeben, dass Chromchlorid, wenn man es in einem Strom von wasserfreiem Chlorgas bis zum Glühen erhitzt, das Chlor absorbirt und sich mit brauner Farbe sublimirt. Es ist zerfliesslich und leichtlöslich in

Wasser mit brauner Farbe. Aber beim Erhitzen verliert es das Chlor wieder, so dass grünes Chlorid in der Flüssigkeit zurückbleibt. Es verhält sich eben so wie die Salze von $\ddot{\mathrm{C}}\mathrm{r}$, welche ebenfalls mit brauner Farbe löslich sind und leicht zu grünen Chromoxydsalzen reducirt werden. Wahrscheinlich ist es $\mathrm{Cr}\mathrm{Cl}^2$, aber Fremy hat es nicht analysirt.

Titan. Oxyde desselben.

H. Rose*) hat die Titansäure genauer studirt. Aus ihrer Lösung in Salzsäure oder Schwefelsäure wird sie vollständig durch kaustisches Ammoniak niedergeschlagen und die Säure kann dann völlig ausgewaschen werden. Aber der Niederschlag ist nach dem völligen Auswaschen ein saures Ammoniaksalz, welches aus 87,69 Th. Titansäure, 2,47 Th. Ammoniumoxyd und 9,84 Th. Wasser besteht $= \dot{\mathrm{N}}\mathrm{H}^4\ddot{\mathrm{T}}\mathrm{i}^4 + 4\dot{\mathrm{H}}\ddot{\mathrm{T}}\mathrm{i}$.

Die Titansäure geht so leicht durch Wärme in die unlösliche Modification über, dass wenn diese Verbindung mit siedendem Wasser ausgewaschen wird, sie sich nicht mehr klar in Säuren auflöst. Selbst wenn wasserfreies Titanchlorid mit Wasser verdünnt wird, so ist die dadurch entstehende Wärme hinreichend, um eine Portion Titansäure auszufällen, so dass die Lösung trübe wird. Trocknet man den Niederschlag mit Ammoniak bei einer etwas zu starken Wärme, so löst er sich ebenfalls nicht klar in Säuren auf.

Dieselbe Eigenschaft bewirkt, dass sie durch Kochen aus ihren verdünnten Lösungen in Säuren niedergeschlagen wird. Inzwischen lässt sich eine verdünnte Lösung von Chlortitan nicht vollständig

*) Poggend. Ann. LXI, 507.

durch Kochen niederschlagen, und der Theil, welcher sich dann daraus abscheidet, geht gern milchig durchs Filtrum, was nicht der Fall ist, wenn sie aus der Lösung in Schwefelsäure ausgefällt worden ist. Wenn sie durch Kochen aus der leicht löslichen Modification $= \dot{\dot{T}}i\,\alpha$ in die schwerlösliche $= \dot{\dot{T}}i\,\beta$ übergegangen ist, so erleidet sie beim Glühen nicht dasselbe Verglimmen, wie die mit Ammoniak gefällte. Sie wird nach dem Erkalten rein weiss, während sie in der Hitze gelb war. Dagegen ist die mit Ammoniak gefällte, nachdem sie das Verglimmungs-Phänomen erlitten hat, stets mehr oder weniger dunkel gefärbt. Sie hat dadurch ein höheres specifisches Gewicht erhalten. $\dot{\dot{T}}i\,\beta$ ist unlöslich in Säuren mit Ausnahme von heisser concentrirter Schwefelsäure, worin sie sich auflöst, wenn man sie fein pulverisirt hat.

Die Titansäure kommt im Mineralreiche in drei ungleichen Zuständen vor, in denen sie die Namen Rutil, Brookit und Anatas erhalten hat. Der Rutil, welcher am allgemeinsten vorkommt, enthält unwesentliche Spuren von Eisenoxyd und Manganoxyd. Seine Farbe rührt nicht von diesen her, sondern sie ist dieser Modification der Titansäure eigenthümlich. Sein specif. Gewicht schwankt sehr wenig um 4,25.

Der Brookit krystallisirt in einer andern Form, als der Rutil, die nicht auf die Form, welche dieser hat, reducirt werden kann. Aber in Farbe und Glanz ist er ihm ähnlich. Er enthält ebenfalls ein wenig Eisenoxyd, von dem Rose 1,41 Procent darin fand. Aber sein specif. Ge-

wicht geht nicht höher als 4,167 bei undurchsichtigen Krystallen. Bei den durchsichtigen Krystallen ist es nur = 4,128 bis 4,131. Durch strenges Glühen kann es bis zu 4,173 erhöht werden, aber es ging selbst in einem Porcellanofen nicht darüber hinaus.

Der Anatas ist, ungeachtet seines Farbenspiels von Blau, Gelb und metallisch glänzend, was er zuweilen zeigt, nichts anderes als Titansäure, und er enthält kaum $\frac{1}{4}$ Procent Eisenoxyd. Seine Krystallform, wiewohl analog der des Rutils, lässt sich doch nicht zu der von diesem reduciren. Sein Pulver ist weiss und sein specif. Gewicht = 3,89. Aber durch äusserst scharfes Glühen sintert er etwas zusammen, indem er braun wird und sein specif. Gewicht auf 4,234 und 4,251 steigt. Auf nassem Wege bereitete reine Titansäure bekommt durch gelindes Glühen das specifische Gewicht des Anatases, nämlich ungefähr 3,93. 3,892 war das niedrigste und 3,965 das höchste von 5 Versuchen.

Wird sie stärker geglüht, z. B. in der höchsten Temperatur, welche eine Spirituslampe mit cylindrischem Docht geben kann, so bekommt sie 4,098 specif. Gewicht, und wird sie lange Zeit geglüht, so steigt dasselbe auf 4,2 und selbst auf 4,254, besonders nach dem Glühen im Porcellanofen. In allen diesen Fällen wird die weisseste Titansäure braun. Die durch Kochen aus der Säure gefällte Titansäure verändert ihr specif. Gewicht durch ungleich starkes Glühen auf gleiche Weise, aber sie wird nicht braun, sondern nur gelblich. Die Ursache dieser verschiedenen Fär-

bung kann nicht eingesehen werden, und sollte ein Gegenstand weiterer Untersuchungen werden.

Titanoxyd oder richtiger Titansesquioxydul.

v. Kobell*) hat folgende Bereitung des Titansesquioxyduls angegeben: Man löst mit Ammoniak ausgefällte Titansäure bis zur Sättigung in Salzsäure auf, und legt pulverförmiges Silber hinein, so wie dies durch Reduction von Chlorsilber erhalten wird, und kocht. Dadurch wird eine schön blau gefärbte Flüssigkeit erhalten, aus welcher Ammoniak das Sesquioxydul mit schwarzblauer Farbe niederschlägt. Die Anwendung des Silbers zur Reduction hat den Vortheil vor Zink und Kupfer, dass die Lösung nachher nur Titansesquichlorür enthält, wenn sie nicht gar zu concentrirt gewesen war, indem sie dann ein wenig Chlorsilber auflöst.

Niobium.

H. Rose**) hat in dem Bayerischen Tantalit von Bodenmais ein neues elektronegatives Metall entdeckt. Es war schon bemerkt worden, dass dieser Tantalit, sowie auch ein ähnlicher aus America ein geringeres specif. Gewicht besitzt, und Th. Thomson, welcher ihn analysirt hat (Jahresb. 1840, S. 308) hatte gefunden, dass das specif. Gewicht der daraus erhaltenen Tantalsäure ebenfalls niedriger war, als der aus den finnländischen und fahluner Tantaliten. Daraus schloss Rose, dass sie nicht einerlei Körper sein könnten, und seine Untersuchung bestätigte, dass der bayerische Tantalit, so wie auch der amerikanische Columbit und Torrelit, ausser Tantalsäure, noch eine andere, derselben ähnliche Säure enthält,

*) Poggend. Ann. LXII, 599.

**) Poggend. Ann. LXIII, 317.

die sich in verschiedenen ihrer Eigenschaften wesentlich von der Tantalsäure unterscheidet. Das Radical dieser Säure nennt er *Niobium* (von Niobe, der Tochter des Tantalus) und die Säure *Niobsäure*.

Verglichen mit der Tantalsäure hat sie folgende Verschiedenheiten: Das specif. Gewicht der Niobsäure ist niedriger als das der Tantalsäure, aber ihr Atomgewicht ist höher. Die Tantalsäure bildet nach dem Glühen ein weisses Pulver, welches auch in der Hitze weiss ist, die Niobsäure ist gelb in der Hitze, wird aber beim Erkalten weiss. Sie bildet kein weisses Pulver, sondern glänzende Klumpen, wie die mit Ammoniak ausgefällte geglühete Titansäure. Nach dem Zusammenschmelzen mit kohlensaurem Natron lässt sich das tantalsaure Natron wenig auflösen, sondern es vermischt sich mit Wasser zu einer milchigen Masse. Das niobsaure Natron ist löslich und kann in deutlichen Krystallen erhalten werden, oder in Gestalt eines krystallinischen Pulvers.

Aus tantalsaurem Alkali schlägt verdünnte Schwefelsäure in der Kälte die Tantalsäure nicht nieder, sondern erst im Sieden. Die Niobsäure wird dadurch schon in der Kälte ohne Rückstand abgeschieden.

Werden die Verbindungen dieser Säuren mit Alkali zuerst mit einer Säure und dann mit Gallápfeltinctur vermischt, so schlägt sich die Tantalsäure mit hellgelber Farbe nieder, aber die Niobsäure mit einer dunkelorangerothen Farbe. Dieses Reagens ist am leichtesten anzuwenden, wenn man prüfen will, ob man es mit Tantalsäure, oder mit Niobsäure oder mit einem Ge-

menge von beiden, worin die letztere vorwaltet, zu thun hat.

Aus mit ein wenig verdünnter Schwefelsäure sauer gemachtem tantalsaurem Alkali scheidet eine Lösung von Kaliumeisencyanur einen gelben Niederschlag ab, der sich in einem grossen Ueberschuss von Salzsäure auflöst. Unter ähnlichen Umständen gibt die Niobsäure einen stark roth gefärbten Niederschlag, der in Salzsäure wenig auflöslich ist. Kaliumeisencyanid gibt mit der Tantalsäure einen flockigen, weissen Niederschlag, aber die Niobsäure einen starken gelben.

In einer mit Salzsäure vermischten Lösung von tantalsaurem Salz bewirkt hineingestecktes Zink keine Farbenveränderung, aber zuletzt fängt tantalsaures Zinkoxyd an sich mit weisser Farbe abzusetzen.

Unter ähnlichen Umständen erhält man mit der Niobsäure eine schöne blaue Flüssigkeit, und dies geschieht um so rascher, je grösser der zugesetzte Ueberschuss an Salzsäure war. Lässt man sie lange Zeit zusammen stehen, so geht die Farbe der Flüssigkeit in braun über, und sie setzt dann einen reichlichen braunen Niederschlag ab.

Tantalchlorid ist, so wie man es durch Glühen der Tantalsäure mit Kohle in Chlorgas erhält, gelb, flüchtig und leicht schmelzbar. Das auf dieselbe Weise erhaltene Niobchlorid ist weiss, erfordert eine höhere Temperatur, um sublimirt zu werden, und schmilzt nicht eher, als bis es sich verflüchtigt.

Das Niobium lässt sich reduciren, wenn man Niobchlorid sich mit wasserfreiem Ammoniakgas sättigen lässt, was mit starker Wärme-Entwicke-

lung und Bildung einer gelben Masse geschieht, und dann diese Masse in einem Strom von Ammoniakgas bis zum Rothglühen erhitzt, wodurch Salmiak weggeht und das Niobium in Gestalt eines schwarzen Pulvers zurückbleibt, welches, wenn man es auf einem Filtrum wäscht, gleichwie Bor mit durchs Filtrum geht, was aber durch Zusatz von Alkohol verhindert werden kann. Das Niobium ist, gleich dem Tantalum, in siedendem Königswasser unlöslich; aber es löst sich gleich dem letzteren in einem kalten Gemenge von Fluorwasserstoffsäure und Salpetersäure.

Tantalum. Neue Reductionsmethode desselben.

Rose hat einen ähnlichen Versuch mit Tantalchlorid gemacht. Es absorbirt das Ammoniakgas sehr schwierig, weil es sich mit einer Rinde von der neuen Verbindung überkleidet. Erhitzt man es in einem Strom von Ammoniakgas, so reducirt es sich, aber es erfordert dazu eine höhere Temperatur, als eine Spirituslampe zu geben vermag. Das Tantalum bleibt dann als eine schwarze zusammenhängende Kruste zurück, welche sich nicht in Salpetersäure oder Königswasser auflöst.

Rose bemerkt, dass die Tantalsäure aus dem Pyrochlor, welche Wöhler beschrieben und als eine isomerische Modification betrachtet hat, so wie das was ich in der 5ten Auflage meines Lehrbuchs der Chemie als ªTantalsäure, ªTantalchlorid und tantalsaures Tantaloxyd aufgenommen habe, Verbindungen von Niobium sind.

Dasselbe kann von Hatchett's Columbium gesagt werden, von dem als Hauptcharakter die Eigenschaft angegeben wurde, dass das Oxyd davon mit Zink und Säuren eine blaue Ver-

bindung bilde, wesshalb ich stets die Aufnahme des Namens Columbium für Tantalum bestritt, ungeachtet Wollaston's Versuche dessen Identität mit Eckeberg's Tantalum zu beweisen.

Elektropositive Metalle. Uran.

Im Jahresberichte 1844, S. 201, führte ich Peligot's Hypothese an, dass 2 Atome Uran und 2 Atome Sauerstoff, mit einem Wort 2 Atome Uranoxydul ein zusammengesetztes Radical bilden sollten, welches in dem Uranoxyd mit 1 Atom Sauerstoff verbunden sei, indem ich bemerkte, dass die neufranzösische Schule eben so der Aufstellung ungewöhnlicher, auf unsichere und zu wenig geprüfte Gründe gebauter Theorien ergeben wäre, als die ältere vorsichtig, gründlich und tiefdenkend war. Dieses, meiner völligen Ueberzeugung nach richtige Urtheil, welches nicht bloss durch diese Peligot'sche Hypothese, sondern auch durch eine Menge anderer neuerer, französischer theoretischer Speculationen veranlasst worden ist, hat Peligot zur Aeusserung seiner Unzufriedenheit bewogen, und in einer Abhandlung über das Uranium *), welche eigentlich nichts anders als eine gegen mich gerichtete Streitschrift ist, über deren allgemeinen Inhalt mich zu äussern ich für zwecklos halte, kommt er zuletzt auf ein Factum, mit dem er mich als siegreich widerlegt erklärt. Dieses Factum ist folgendes: Weinsäure gibt mit Uranoxyd ein krystallisirendes Salz, welches $= \ddot{U}\ddot{\overline{T}}r$ ist, und vermischt man eine Lösung von weinsaurem Antimonoxydkali mit einer Lösung von salpetersaurem Uranoxyd $= \ddot{U}\ddot{\overline{N}}$, so erhält man einen gel-

*) Ann. de Ch. et de Phys. XII, 549.

ben, gelatinösen Niederschlag, welchen ich bei den Salzen weiter unten genauer anführen werde, und welcher aus $\dddot{\bar{U}}\ddot{\overline{T}}r + \ddot{S}b\ddot{\overline{T}}r$ besteht. Es ist also klar, sagt er, dass 1 Atom Uranoxyd hier 1 Atom Kali, welches nur 1 Atom Sauerstoff enthält, ersetzt, und daraus folgt, dass das Uranoxyd aus dem Radical $\bar{U}$, verbunden mit 1 Atom Sauerstoff, zusammengesetzt betrachtet werden muss. Darin besteht nun der Beweis für die neue Theorie, und da das Antimonoxyd im Brechweinstein als das Natron im weinsauren Kali-Natron ersetzend angesehen werden kann, so glaubt er, dass auch daraus erfolgen müsse, dass das Antimonoxyd aus dem Radical $\overline{Sb}$, verbunden mit 1 Atom Sauerstoff, bestehe.

Peligot scheint nicht recht bekannt gewesen zu sein mit dem Verhalten der Weinsäure zu Basen von der Formel $\ddot{R}$. Sie gibt nämlich mit dem grössten Theil derselben vorzugsweise Verbindungen nach der Formel $\ddot{R}\ddot{\overline{T}}r$, wie z. B. mit Eisenoxyd, Chromoxyd, und gibt mit denselben auch Fällungen mit Brechweinstein, welche nach derselben Formel zusammengesetzt sind, welche Peligot für die Uranverbindung fand. Aber da, wenn durch Brechweinstein ein lösliches basisches Salz gefällt wird, der Ueberschuss an Basis kein Lösungsmittel hat, nachdem die stärkere Säure mit dem Kali in Verbindung getreten ist, so fällt dieser Ueberschuss in Verbindung mit dem unlöslichen Antimonoxyd-Doppelsalze nieder, und man kann also 1 Atom Kali durch 1,2 und mehrere Atome von $\ddot{R}$ ersetzt erhalten, ohne dass dieses das Geringste in Rück-

sicht auf die theoretische Zusammensetzung von $\overset{\cdots}{\mathrm{R}}$ beweist. Löst man z. B. Eisenchlorid in Wasser auf und setzt zu der Auflösung kaustisches Ammoniak, so lange sich der entstehende Niederschlag noch nach einer Weile wieder auflöst, so erhält man ein im Maximum basisches Eisenchlorid in der Flüssigkeit aufgelöst. Filtrirt man dann und tropft eine Lösung von Brechweinstein hinein, so erhält man einen gelatinösen, braunen Niederschlag, welcher aus weinsaurem Antimonoxyd - Eisenoxyd besteht, aber worin 1 Atom Weinsäure mit mehr als mit 1 Atom Eisenoxyd verbunden ist. Bei der fortgesetzten Fällung wird der Niederschlag allmälig heller und zuletzt rostgelb. Filtrirt man dann und setzt die Fällung fort, so erhält man einen rostgelben, pulverförmigen Niederschlag von $\overset{\cdots}{\mathrm{Fe}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{Tr}} + \overset{\cdots}{\mathrm{Sb}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{Tr}}$. Fällt man Chromchlorid mit Brechweinstein, so erhält man einen hellgrünen Niederschlag von $\overset{\cdots}{\mathrm{Cr}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{Tr}} + \overset{\cdots}{\mathrm{Sb}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{Tr}}$, aber nachdem eine gewisse Portion davon niedergefallen ist, so hat die Flüssigkeit einen Ueberschuss an Säure, und man kann dann noch beliebig viel Brechweinstein zusetzen, ohne dass sich noch was abscheidet. Setzt man jetzt kaustisches Ammoniak in kleinen Portionen nach einander hinzu, so erhält man einen dunkelgrünen Niederschlag, der mehr als 1 Atom Chromoxyd enthält verbunden mit 1 Atom Weinsäure. Was also Peligot über das Verhalten des Uranoxyds zu Weinsäure beobachtet hat, stimmt völlig mit dem gewöhnlichen Verhalten der Weinsäure zu den nach der Formel $\overset{\cdots}{\mathrm{R}}$ zusammengesetzten Oxyden überein, und würde zu dem Schluss führen,

dass alle so zusammengesetzten Oxyde aus 1 Atom Sauerstoff und einem zusammengesetzten Radical bestehen, welches letztere von 2 Atomen Oxydul ausgemacht wird. Eine solche Theorie eine *ungewöhnliche* zu nennen, wäre zu wenig gesagt. Sie ist eine *ungereimte*.

Eisen. Passiver Zustand desselben.

Ueber den sogenannten passiven Zustand des Eisens sind Versuche von Beetz *) und von Ohm **) angestellt worden, welche darauf ausgehen zu beweisen, dass dieser Zustand nur der Oberfläche des Eisens angehört, und verschwindet, wenn man diese abfeilt oder abscheuert. Sie rührt dann von einer dünnen Verbindung her, welche das Eisen bedeckt, und welche eine Schicht von Oxyd-Oxydul oder von Schwefeleisen sein kann. In Betreff der angestellten Versuche muss ich auf ihre Abhandlungen verweisen mit dem Bemerken, dass ihr Schluss sehr wahrscheinlich richtig ist.

Eisenoxydhydrat.

Phillips ***) hat folgende Vorschrift zur Bereitung von reinem Eisenoxydhydrat mitgetheilt: Man löst 12 Atomgewichte schwefelsauren Eisenoxyduls und 12 Atomgewichte kohlensauren Natrons in siedendem Wasser auf. In der Lösung des Natronsalzes wird 1 Atomgewicht chlorsaures Kali aufgelöst und dann diese Lösung zu der bis zum Sieden gebrachten Lösung des Eisenoxydulsalzes unter Umschütteln und unter stetem Kochen hinzugesetzt, mit der Vorsicht, dass die Entwickelung von Kohlensäuregas nicht ein

*) Poggend. Ann. LXII, 234. LXIII, 415.
**) Das. LXIII, 389.
***) Journ. de Pharm. et de Ch. VI, 419.

Uebersteigen der Masse veranlasst. Das Oxyd wird sehr rein erhalten und es ist nach dem Auswaschen $= \dddot{F}e + 2\dot{H}$. Der Wassergehalt beträgt 18,3 Procent. Dieses Hydrat ist neu, wenn anders nicht die als reines Oxyd betrachtete Verbindung ein basisches Oxydsalz enthält, was nicht geprüft worden zu sein scheint.

Eisensäure. Fremy[*]) hat endlich eine ausführlichere Abhandlung über seine Versuche mit der Eisensäure mitgetheilt, deren Zusammensetzung und Verhältnisse sowohl durch seine vorläufigen Nachrichten, als auch durch die im vorigen Jahresberichte mitgetheilten Versuche von H. Rose, Denham, Smith und Wackenroder bereits bekannt geworden sind. Ich komme bei den eisensauren Salzen darauf wieder zurück.

Die Versuche, ein dem Schwefelkies proportional zusammengesetztes Eisenoxyd hervorzubringen, missglückten gänzlich.

Kobalt. Oxydationsstufen desselben. Beetz[**]) hat eine sehr schöne Arbeit über die Oxydationsstufen des Kobalts mitgetheilt. Das Kobaltoxyd $= \dot{C}o$ wird sehr leicht erhalten, wenn man entweder kohlensaures Kobaltoxyd oder das rosenrothe Hydrat glüht, wobei der Zutritt der Luft verhindert ist. Aber da sich das Hydrat während des Waschens und Trocknens in der Luft höher oxydirt, so muss es in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas gewaschen werden, wozu er einen sehr zweckmässigen Apparat beschrieben hat. Das Trocknen muss in einem gehörig luftleeren Raume über Schwefelsäure ge-

---

*) Ann. de Ch. et de Phys. XII, 365.

**) Poggend. Ann. LXI, 472.

schehen. Er controlirte die Zusammensetzung dieses Oxydes durch Reduction in Wasserstoffgas und er bekam bei einem Versuche 78,41 und bei einem anderen 78,25 Procent Metall. Wird die Zusammensetzung des Kobaltoxyds nach Rothoff's Fällung des Chlorkobalts mit salpetersaurem Silberoxyd und nach Marignac's Atomgewicht des Chlorsilbers berechnet, so enthält das Oxyd 78,656 Procent Metall, womit also der Reductions-Versuch sehr wohl übereinstimmt, wenn man in Betracht zieht, dass es fast unmöglich ist, *eine* geringe höhere Oxydation des Oxyds zu verhindern.

Bekanntlich geben kaustische Alkalien in wohl durch Auskochen von atmosphärischer Luft befreiten Lösungen von Kobaltoxydsalzen entweder sogleich einen rosenrothen Niederschlag, welcher $= \dot{Co}\dot{H}$ ist, oder zuerst einen blauen, welcher nachher, in Folge der Einwirkung des Alkali-Ueberschusses, in der Kälte langsam und in der Wärme sogleich in das rothe Hydrat übergeht. Der blaue Niederschlag enthält ein Gemenge von Hydrat mit einem blauen basischen Salze, wie dies schon Winckelblech gezeigt hat, aber die relativen Quantitäten, worin sie mit einander gemengt sind, sind nach Beetz zufällig, so dass sie also keine Veranlassung geben, ihn als eine chemische Verbindung von beiden zu betrachten. Diese blauen Verbindungen wurden auch von unlöslichen Salzen erhalten, z. B. von dem kohlensauren und dem oxalsauren, welche dabei allmälig in Roth übergingen.

Oxyd-Sesqui-Oxyd.

Das Kobalt bildet *zwei Verbindungen von Oxyd und Sesquioxyd*, welche bereits früher

beobachtet worden sind, die eine von Winckelblech und die andere von Hess.

Wird pulverisirtes Kobaltmetall oder das Chlorür, das Hydrat, sowie das kohlensaure und oxalsaure Salz davon beim freien Zutritt der Luft bis zum Glühen erhitzt, so wird Sauerstoff absorbirt, und man erhält ein schwarzes Oxyd, worin schon Winckelblech 24 Procent Sauerstoff oder 6 Atome Metall und 7 Atome Sauerstoff fand. Beetz hat mit vier Reductionen durch Wasserstoffgas diese Angabe bestätigt. Es ist also $= 4\dot{C}o + \ddot{C}o$. Es ist bei Analysen kobalthaltiger Körper die sicherste Form, wonach sich die Quantität des Kobalts bestimmen lässt. Beim Zusammenschmelzen mit kaustischem Kali erleidet es keine andere Veränderung, als dass es nach dem Auflösen des Kali's feiner zertheilt ist, es enthält aber dieselbe Quantität Sauerstoff.

Die zweite, deren Bereitung und Zusammensetzung schon von Hess angegeben worden ist, wird erhalten, wenn man das Sesquioxyd bis zum Glühen erhitzt, so lange sich noch Sauerstoffgas daraus entwickelt. Es enthält 26,54 Procent Sauerstoff und besteht aus $\dot{C}o + \ddot{C}o$, gleichwie die vielen bekannten Oxyd-Oxydule. Der Unterschied in ihrer Bereitung besteht also darin, dass 2 Atome von der ersteren, während derselben, Sauerstoff aufnehmen, dass sie aber niemals das 8te Atom Sauerstoff aufnehmen können, wogegen bei der anderen Sauerstoff weggeht, aber nicht dieses 8te Atom.

Kobaltsesquioxyd wird, wie bekannt, erhalten, wenn man salpetersaures Kobaltoxyd erhitzt, so lange man noch den Geruch nach salpetriger Säure

bemerkt. Eine zu starke Hitze, z. B. Rothglühen, zerstört es wieder. Beetz fand die dafür angegebene Zusammensetzung $= \dddot{\overline{Co}}$ richtig. Das Hydrat von dem Sesquioxyd, welches durch unterchlorigsaures Alkali aus Kobaltoxydsalzen niedergeschlagen wird, hat man von ungleicher Zusammensetzung angegeben. Beetz fand bei einer von ihm ausgeführten Fällung die Zusammensetzung des Hydrats $= \dddot{\overline{Co}}\dot{H}^3$, und bei einer anderen $= \dddot{\overline{Co}}\dot{H}^2$, ohne dass es ihm glückte den Umstand zu entdecken, von dem der ungleiche Wassergehalt abhängig ist. Wurde das Kobaltoxydhydrat längere Zeit, mehrere Monate lang, unter kaustischem Kali der Einwirkung der Luft ausgesetzt, bis es von oben nach unten hin ganz dunkelbraun geworden war, so gab es $\dddot{\overline{Co}}\dot{H}^2$, aber eine Lösung von Kobaltsalz in überschüssigem kaustischem Ammoniak, welche in der Luft bis zum tief Roth oxydirt worden war, gab beim Zersetzen mit kaustischem Kali im Sieden $\dddot{\overline{Co}}\dot{H}^3$. Das von Hess angegebene Hydrat $= \dddot{\overline{Co}}\dot{H}$ hat Beetz nicht erhalten können.

Die sogenannte *Kobaltsäure*, deren Existenz von Winckelblech in Abrede gestellt worden ist, hat auch Beetz nicht erhalten können. Die tief rothen Lösungen, welche von schwefelsaurem oder salpetersaurem Kobaltoxyd mit einem grossen Ueberschuss an Ammoniak erhalten werden, wenn man sie sich in der Luft oxydiren lässt, bis sie keinen Sauerstoff mehr absorbiren, sind Doppelsalze von dem Sesquioxyd und Ammoniumoxyd, vereinigt mit Ammoniak und zusammengesetzt nach den Formeln $\dot{N}H^4\dddot{S} + \dddot{\overline{Co}}\dddot{S}^3 + 3NH^3$ und

$\dot{N}H^4\ddot{\ddot{N}} + \ddot{C}o\ddot{\ddot{N}}^3 + 3NH^3$. Diese Salze werden am besten erhalten, wenn man ein trocknes Kobaltsalz mit Ammoniak im Ueberschuss übergiesst, bis die anfangs braune Masse klar und die tief rothe Farbe des Burgunderweins erhalten hat, worauf man sie im luftleeren Raume über Schwefelsäure verdunstet. Das salpetersaure Doppelsalz gibt Krystalle, aber die anderen Salze nur eine trockne Masse. Die Lösungen dieser Salze werden durch Kochen zersetzt, indem sich das Ammoniak mit Wasser vereinigt zu Ammoniumoxyd, dass die Säure sättigt, wodurch dann Sesquioxydhydrat niedergeschlagen wird. Vermischt man sie vor dem Kochen mit mehr Ammoniumoxydsalz, so dass sich das Sesquioxydsalz mit 3 Atomen Ammoniumoxydsalz vereinigt, so schlagen sie sich beim Kochen nicht nieder. Mit Kalisalz scheint kein entsprechendes Doppelsalz gebildet zu werden.

Nickel. Oxyd desselben in der Modification β.

Bunsen hat mir privatim folgende merkwürdige Entdeckung mitgetheilt: „Genth hat die Producte der Kupferschiefer-Hütten untersucht, und durch diese Untersuchung viele wichtige Resultate erhalten, unter anderen folgendes: Beim Garmachen des Kupfers bildet sich auf dem Heerde eine zerbrechliche Scheibe, welche abgeschieden wird und aus zwei dünnen Kupfer-Lamellen besteht. Dieselbe enthält 15 bis 20 Procent von durchscheinenden rubinrothen regelmässigen Octaëdern, die man immer für Kupferoxydul gehalten zu haben scheint. Aber diese Krystalle sind vollkommen unlöslich in concentrirter Schwefelsäure, in Salpetersäure, Salzsäure und in Königswasser. Sie verändern sich nicht im Mindesten

durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron oder Salpeter. Aber werden sie mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen, so lösen sie sich im Glühen auf und bilden damit ein Doppelsalz von Schwefelsäure mit Kali und Nickeloxyd. Diese Krystalle sind reines Nickeloxyd, ohne Einmengung von Kupfer, Kobalt oder Arsenik. Sie haben genau das Atomvolum der Talkerde und werden durch Glühen in Wasserstoffgas zu chemisch reinem Nickelmetall reducirt, welches die Form der Krystalle behält, und welches dabei in kleinen silberweissen regelmässigen Octaëdern erhalten wird. Dieses Oxyd kommt bei dem Kupferprocess in solcher Menge vor, dass man sich jetzt mit Versuchen im Grossen beschäftigt, um es auf Nickelmetall zu benutzen."

In Betreff analoger Verhältnisse verweise ich den Leser auf den Artikel Mineralogie, Magnesit und kohlensaures Eisenoxydul.

Zink. Krystallisirtes Zinkoxyd aus einem Hohofen.

Hausmann*) hat ein aus einem Hohofen erhaltenes krystallisirtes Zinkoxyd beschrieben. Es besitzt die Form theils von einem regulären sechsseitigen Prisma, und theils, aber weniger häufig, von einem Bipyramidaldodecaëder, oder von Combinationen desselben mit einem sechsseitigen Prisma. Er hat sich auch überzeugt, dass die Durchgänge des natürlichen Zinkoxyds von Franklin dem regulären sechsseitigen Prisma angehören, wie Phillips und Breithaupt angegeben haben, und dass Mohs's Angabe, nach welcher sie einem geschobenen vierseitigen Prisma angehören, nicht richtig ist.

*) Studien d. Gött. Bergm. Vereins, II, 215.

Zinn. Oxyde desselben.

Ich führte im vorhergehenden Jahresberichte, S. 133, einige Angaben von Fremy über die verschiedenen Modificationen des Zinnoxyduls an. Jetzt ist seine Abhandlung darüber ausführlich mitgetheilt worden *). Er behandelt in dieser Abhandlung den Satz, dass mehrere Metalloxydhydrate, welche sich mit Alkalien vereinigen können, dieses Vermögen verlieren, wenn sie wasserfrei werden, und er schreibt gerade dem Wassergehalt die Möglichkeit dieser Vereinigung zu. Aber er scheint dabei ganz die veränderte isomerische Modification ausser Acht gelassen zu haben, welche mehrere Metalloxyde annehmen, theils durch den Einfluss der Wärme, theils bei gewöhnlicher Temperatur durch katalytischen Einfluss, wobei das Oxyd das Vermögen verliert, sich in Verbindung sowohl mit Wasser als auch mit Salzbasen zu erhalten, wiewohl er bei dem Verhalten des Zinnoxyduls bekennt, dass dabei etwas sein müsse, was mit dem Einfluss der Schwefelsäure bei der Aetherbildung zu vergleichen wäre. Das erste Beispiel, wovon er hier ausgeht, ist das Verhalten des Chromoxyds zu Kali, worin es sich, wenn es in der Kälte ausgefällt worden ist, mit grüner Farbe auflöst, aus dem es aber, wenn man die Lösung kocht, vollkommen wieder ausgefällt wird. Dabei scheint er sich vorgestellt zu haben, dass das so gefällte Oxyd wasserfrei sei. Dies ist unrichtig; es enthält selbst mehr Wasser, als Oxyde gewöhnlich zu enthalten pflegen; aber es ist in eine andere Modification übergegangen, und es beweist dadurch, dass dieser Umstand es ist, und

*) Ann. de Ch. et de Phys. XII, 460.

nicht der Verlust des Wassergehalts, welcher es von dem Kali abscheidet.

Das Zinnoxydul, welches in kaustischem Kali auflöslich ist, hat eine grosse Neigung, eine ähnliche Veränderung zu erfahren. Aber dabei verliert es auch sein Wasser, und eine gewisse Concentration der Lösung in Kali befördert diese Veränderung so sehr, dass sie darin, wiewohl langsamer, ohne Beihülfe von Wärme stattfindet. Ich führte im vorigen Jahresberichte an, dass die neu gebildete Modification schwer und krystallinisch ist; jetzt fügt er hinzu, dass es sich, wenn diese Einwirkung der Kalilösung auf eingemengtes Hydrat langsam stattfinde, in ziemlich grosse, harte, glänzende, schwarze Krystalle verwandelt. Die Temperatur, bei welcher diese Krystalle mit einer Art Decrepitation, jedoch ohne Gewichtsverlust, in eine voluminöse Masse von olivenfarbigen Blättern übergehen, wird hier zu $+250^0$ angegeben. Dieselbe olivenfarbige Modification wird erhalten, wenn man Zinnoxydulhydrat mit kaustischem Ammoniak kocht.

Die beste Methode, die im vorigen Jahresberichte angeführte Modification von rother Farbe darzustellen, besteht darin, dass man das mit Ammoniak gekochte Oxydul vorsichtig trocknet, dann mit Salmiak und wenig Wasser mengt und damit von Neuem eintrocknet, wo es dann mit rother Farbe zurückbleibt, wenn man den Salmiak wieder mit Wasser auszieht Es glückt auch mit Chlorkalium oder Chlornatrium, aber es muss immer in geringer Quantität ausgeführt werden. Durch Reiben wird das rothe Oxydul wieder olivenfarbig.

Beim Studium des Zinnoxyds beginnt Fremy mit der Feststellung des Satzes, dass dasselbe niemals als Base auftrete, sondern stets als eine Säure, die er *Acide stannique* nennt. Von seinen Verbindungen mit Säuren meint er, dass sie wenig Bestand besitzen, weil sich das Zinnoxyd aus seinen Auflösungen durch Kochen niederschlägt, wobei er wiederum zum Theil den Uebergang aus der einen isomerischen Modification in die andere übersieht. Er scheint ebenfalls nicht das sehr gewöhnliche Verhalten der Oxyde eingesehen zu haben, dass sie die Rolle einer Säure gegen ein elektropositiveres und die einer Basis gegen ein elektronegativeres spielen, wovon das Zinnoxyd keine Ausnahme macht, und diese vorgefassten Meinungen haben einen grossen Einfluss auf den Gang seiner Untersuchung ausgeübt.

Die Modification des Zinnoxyds, welches aus dem flüchtigen Chlorid durch Alkali niederfällt, und welche ich mit $\ddot{S}n\alpha$ bezeichne, nennt er *Acide stannique* und die, welche durch Salpetersäure erhalten wird $= \ddot{S}n\beta$, nennt er *Acide metastannique*.

$\ddot{S}n\beta$ ist, so wie es durch Salpetersäure erhalten wird, ein Hydrat, welches aber leicht einen Theil von seinem Wasser verliert, sowohl beim gelinden Erhitzen als auch beim Trocknen im luftleeren Raume über Schwefelsäure. Er trocknete es daher nach gutem Auswaschen in einem Strom von wasserfreier Luft und er fand dann darin nach einer Mittelzahl von 3 Versuchen 19,8 Procent Wasser — $\ddot{S}n\,\dot{H}^2$, was nach der Rechnung 19,39 Procent Wasser enthält. Wurde da-

gegen das Oxyd bei $+140^0$ getrocknet, so enthält es nach einer Mittelzahl von 5 Versuchen 7,9 Procent Wasser. $\dot{S}n^5\dot{H}^2$ enthält nach der Rechnung 7,42 Procent Wasser.

$\dot{S}n\beta$ löst sich bekanntlich in kaustischem Kali und Natron auf, aber in Ammoniak ist es unauflöslich. Fremy hat gefunden, dass es sich, wenn man es aus seiner Lösung in Kali durch eine Säure niederschlägt, wobei es bekanntlich die Eigenschaften von $\dot{S}n\beta$ unverändert behält, in dem nun zertheilten Zustande in kaustischem Ammoniak auflöst. Durch Kochen der Lösung wird es daraus wieder abgeschieden. $\dot{S}n\beta$ löst sich in concentrirter warmer Schwefelsäure zu einer syrupartigen Verbindung auf, welche sowohl von Wasser als auch von Alkohol aufgelöst wird. Aus der Lösung in Wasser schlägt sich beim Kochen $\dot{S}n^3\dot{H}^2$ nieder, aber dieser Niederschlag ist in kaustischem Ammoniak unauflöslich.

Fremy löste $\dot{S}n\beta$ in reinem Kalihydrat auf, welches etwas concentrirt war, und fällte diese Lösung mit Alkohol, wodurch sich die Kaliverbindung in Gestalt einer gummiähnlichen, zerfliesslichen Masse abschied, welche gewaschen und aus $\dot{K}\,\dot{S}n^5+3\dot{H}$ zusammengesetzt gefunden wurde.

Wurde dieses Salz in vielem Wasser aufgelöst und daraus durch Alkohol niedergeschlagen, so entstand ein gelatinöser Niederschlag, der ebenfalls in Wasser löslich war, und welcher aus $\dot{K}\,\dot{S}n^6+3\dot{H}$ zusammengesetzt gefunden wurde. Die Fällung dieses Salzes muss sich natürlich darauf gründen, dass sich in der Lösung ein Salz

bildet, welches auf jedes Atom Kali weniger als 3 Atome $\ddot{Sn}$ enthält, aber dieses Salz wurde nicht weiter untersucht. Er fällte aus einer gesättigten Lösung von $\ddot{Sn}\beta$ in kaustischem Natron durch Alkohol eine Verbindung von $\dot{Na}\,\ddot{Sn}^6$, und damit endigen sich Fremy's Versuche über die Sättigungscapaciät von $\ddot{Sn}\beta$. Er hat eine sehr interessante Verbindung von $\ddot{Sn}\beta$ mit Zinnoxydul entdeckt, die erhalten wird, wenn man das erstere mit Zinnchlorür behandelt, wodurch es gelb wird. Wird es dann mit siedendem Wasser wohl ausgewaschen, so hat man das gelbe Oxyd frei von jedem Chlorgehalt. Es besteht aus $\dot{Sn} + 3\ddot{Sn}\beta$, und ist wasserhaltig. Es verliert das Wasser bei $+ 140^0$ und wird dadurch braun. Aus wasserfreiem $\ddot{Sn}\beta$ und Zinnchlorür wird es sogleich braun erhalten. Nach dem Erhitzen in offener Luft wird es beim Erkalten weiss, weil sich dabei das Oxydul zu Oxyd oxydirt. Es löst sich mit gelber Farbe in kaltem Kalihydrat, aber die Lösung wird durch Kochen farblos und setzt, wenn man sie rasch einkocht, metallisches Zinn ab. Es löst sich in Salzsäure und die Lösung enthält dann Zinnchlorür und $Sn\,Cl^2\beta$, welches durch concentrirte Salzsäure daraus niedergeschlagen werden kann. Fremy hält die Reaction des Chlorürs auf $\ddot{Sn}\beta$ für eine leichte und sichere Methode, um dieses von den Oxyden des Antimons zu scheiden.

$\ddot{Sn}\alpha$, welches aus dem flüchtigen Zinnchlorid (Spiritus Libavii) niedergeschlagen wird, bereitet er durch Fällung mit kohlensaurem Kalk, um es

frei von Alkali zu erhalten. Es schlägt sich gelatinös nieder, aber es lässt sich leicht auf dem Filtrum auswaschen. Er trocknete es dann in der Luft und fand in diesem Zustande darin einen Gehalt von 22,5 Procent Wasser, wonach er dafür die Formel $3\ddot{S}n + 7\dot{H}$ aufstellt. Aber eine solche Zusammensetzung ist im höchsten Grade unwahrscheinlich, und man hat grosse Veranlassung zu vermuthen, dass ein grosser Theil davon hygroscopisches Wasser ist. Nach dem Trocknen bei $+ 140^0$ enthält es, gleichwie $\dot{S}n\beta$, 7,42 Procent Wasser, aber bei dieser Temperatur ist es auch in diese Modification übergegangen, was auch durch Kochen mit Wasser geschieht. Es gibt mit Zinnchlorür das gelbe Oxyd-Oxydul, und wird dieses in Salzsäure aufgelöst, so enthält die Lösung nun $SnCl^2\alpha$. Dies ist nach dem Trocknen unlöslich in Ammoniak; wird es aber erst in Kali aufgelöst und daraus wieder durch eine Säure niedergeschlagen, so löst es sich in Ammoniak auf.

Er löste diese Modification des Zinnoxyds in kaustischem Kali auf, welches im Ueberschuss angewandt wurde, und er bekam aus der Lösung zinnsaures Kali, krystallisirt in geschobenen, durchsichtigen, rhomboëdrischen Prismen von alkalischer Reaction. Sie waren in Wasser leichtlöslich, unlöslich in Alkohol und aus $\dot{K}\ddot{S}n + 4\dot{H}$ zusammengesetzt, worin der Wassergehalt 22,7 Procent beträgt, der sich aber nicht bei $+ 140^0$ austreiben lässt. Beim Erhitzen bis zum Glühen zerfallen die Krystalle zu einer weissen pulverförmigen Masse, und sie verlieren dabei 17 Procent

Wasser. Dann lösen sie sich schwierig in kaltem aber leicht in siedendem Wasser. Stark und anhaltend geglüht geht ein Theil der Säure darin in $\ddot{S}n\beta$ über, und Wasser zieht dann zinnsaures Kali mit überschüssigem Kali aus.

Das Natronsalz wird erhalten, wenn man das Zinnoxyd in einem Ueberschuss von kaustischem Natron auflöst und diese Lösung bis zum Sieden erhitzt, wodurch sich die neutrale Verbindung aus der alkalischen Flüssigkeit niederschlägt. Man lässt sie dann abtropfen, löst sie in kaltem Wasser auf und verdunstet die Lösung bis zur Krystallisation. Das Salz krystallisirt in sechsseitigen, farblosen Tafeln, ist leichtlöslich in kaltem Wasser, schwerlöslich in siedendem, unlöslich in Alkohol und besteht aus $\dot{N}a\ddot{S}n + 4\dot{H}$. Ich bemerke, dass Moberg, welcher die Krystallform des zinnsauren Kali's und des zinnsauren Natrons eben so wie Fremy beschrieben hat, in beiden nur 3 Atome Wasser angibt.

Fremy hat sich eine eigne Ansicht über die verschiedenen Modificationen des Zinnoxyds gemacht, indem er sie mit Graham's 3 Phosphorsäuren vergleicht. Dadurch, dass er es ausser Acht gelassen hat zu untersuchen, welche Verbindungen von $\ddot{S}n\beta$ erhalten werden, wenn man es in einem Ueberschuss von kaustischem Kali oder Natron auflöst, mit derselben Behandlung, welche er für $\ddot{S}n\alpha$ anwandte, und dass er nur eine mit $\ddot{S}n\beta$ gesättigte Lösung in Kali durch Alkohol niedergeschlagen hat, lernte er keine anderen Verbindungen davon kennen, als welche Zinnsäure im Ueberschuss enthalten. Und

da er $\dot{K}\ddot{S}n^2\beta$ als ein neutrales Salz betrachtet, so hat er sich vorgestellt, dass die Zinnsäuren aus 3 Atomen Zinn und 6 Atomen Sauerstoff beständen, und dass ihr Atomgewicht = 2805,87 sei. Dadurch kommt er zu dem Resultat, dass $\ddot{S}n\beta$ eine einbasische und $\ddot{S}n\alpha$ eine dreibasische Säure sei, das erstere entsprechend Graham's Metaphosphorsäure und das letztere der gewöhnlichen Phosphorsäure. Er bedauert es, dass er nicht die zweibasische Zinnsäure habe entdecken können, welche der Pyrophosphorsäure entspricht, aber er glaubt etwas der Art in dem bei + 140° getrockneten Hydrat = $\ddot{S}n^3\dot{H}^2$ gefunden zu haben. Es ist offenbar, dass wenn er versucht hätte, mehr gesättigte Verbindungen von $\ddot{S}n\beta$, und mit Zinnsäure übersättigte Verbindungen von $\ddot{S}n\alpha$ darzustellen, mit einem Wort, wenn er beide einer gleichen Behandlung unterworfen haben würde, so würde er entdeckt haben, dass beide eine gleiche Sättigungscapacität besitzen, dass beide gleich zusammengesetzte Salze mit einem Ueberschuss von $\ddot{S}n$ geben, und es würde ihm sicherlich geglückt sein, auch zu entdecken, nicht $\dot{K}^2\ddot{S}n^3$, sondern $\dot{K}\ddot{S}n^2$, was in seiner Reihe fehlt, und er hätte dadurch vermieden, auf eine falsche Hypothese eine andere eben so unrichtige zu gründen.

Bleisuperoxydhydrat.

Beetz *) hat das im vorigen Jahresberichte, S. 136, angeführte Bleisuperoxydhydrat, welches Becquerel auf hydroëlektrischem Wege hervorgebracht und beschrieben hat, einer neuen Untersuchung unterworfen und dabei gefun-

*) Poggend. Ann. LXI, 214.

den, dass es Bleisuperoxyd nur in Gestalt einer Einmengung enthält, und dass es dadurch seine gelbe Farbe hat. Er fand es aus $\dot{P}b + \dot{H}$ zusammengesetzt. Die Versuche gaben 7,57 bis 7,67 Procent Wasser, die Rechnung gibt 7,46 Procent. Aber ich muss hierbei erinnern, dass ein solches Hydrat noch nicht bekannt ist, und dass Fremy*) gefunden hat, dass eine gesättigte Lösung von Bleioxyd in Kali beim Vermischen mit Wasser ein gelbes Hydrat abscheidet, wenn man eine Lösung von Bleisuperoxyd in Kali hineintropft, und dass dieses Hydrat beide Oxyde enthält.

Wismuth. Oxydhydrat und die übrigen Oxydationsgrade davon.

Arppe**) hat das Wismuthoxydhydrat untersucht. Es wird erhalten, wenn man salpetersaures Wismuthoxyd in eine Lauge von kaustischem Kali tropft, wobei es als ein weisses Pulver niederfällt, welches mit warmem Wasser wohl ausgewaschen wird. Es enthält 3,60 Procent Wasser. $\dot{H}\ddot{B}i$ setzt 3,66 Procent voraus.

Das Bioxyd des Wismuths, $\ddot{B}i$ oder $\ddot{B}i$, ist von Heintz***) untersucht und weiter bestätigt worden. Derselbe fand auch, dass wenn man es aus geschlämmtem Oxyd bereitet, indem man dieses in einer Lauge von kaustischem Kali aufrührt und dann Chlorgas hineinleitet, es mit Kali verbunden erhalten wird. Der gelbe Niederschlag, welcher sich gebildet hat, nachdem alles Oxyd in das Bioxyd übergegangen ist, besteht dann aus $\dot{K}\ddot{B}i^4 + 3\dot{H}$ oder aus $\dot{K}\ddot{B}i + 3\ddot{B}i\dot{H}$.

Auch glückte es ihm, Arppe's Wismuth-

*) Ann. de Ch. et de Phys. XII, 492.

**) De Chloreto bismutico, Spec. Acad. 9. Oct. 1844. p. 7.

***) Poggend. Ann. LXIII, 63

säure, welche er anfänglich nicht erhalten konnte, unter Arppe's Beihülfe hevorzubringen *). Sie wird am besten erhalten, wenn man Wismuthoxyd oder Wismuthbioxyd in einer concentrirten Lauge von Kalihydrat aufschlämmt und Chlorgas lange Zeit hineinleitet. Mit einer schwächeren Lauge wird nur das Bioxyd erhalten. Es ist aber dennoch schwierig, auf diese Weise die letzte Portion völlig in Säure zu verwandeln. Das Product dieser Behandlung ist $= \dot{K}\ddot{B}i + \dot{H}$, aber gewöhnlich immer gemengt mit ein wenig noch nicht *völlig* in Säure verwandelten Oxyd oder Bioxyd.

Kupfer. Verbindung desselben mit Wasserstoff.

Würtz **) hat eine Verbindung von Kupfer mit Wasserstoff entdeckt, welche auf die Weise erhalten wird, dass man 10 Theile unterphosphorigsaurer Baryterde in Wasser auflöst, die Lösung mit einer etwas verdünnten Schwefelsäure vermischt, um dadurch den Baryt auszufällen, filtrirt, und eine Lösung von 8 Theilen krystallisirtem schwefelsauren Kupferoxyd in der möglichst geringsten Menge von Wasser hinzusetzt. Dieses Gemische wird dann warm gestellt, aber so, dass die Temperatur nicht + 70° übersteigt. Die unterphosphorige Säure oxydirt sich dann auf Kosten des Kupferoxyds und die Farbe der Lösung geht in Folge der Bildung von phosphorsaurem Kupferoxyd in Grün über. Darauf wird der ganze Oxydgehalt zu Oxydul reducirt, welches in der sauren Flüssigkeit aufgelöst bleibt (mit der sich, wenn man sie jetzt prüft, nun Kupferoxydul durch Kali niederschlägt). Nach-

*) Poggend. Ann. LXIII, 560.

**) Ann. de Ch. et de Phys. XI, 250.

dem dies stattgefunden, so oxydirt sich die unterphosphorige Säure auf Kosten des Wassers und des Kupferoxyduls, indem sich der Wasserstoff mit dem Kupfer vereinigt und damit einen Niederschlag hervorbringt, der anfangs gelb ist, aber dessen Farbe allmälig dunkler und zuletzt kermesbraun wird. Sieht man Gas davon aufsteigen, so muss die Flüssigkeit abgekühlt werden, weil dies gasförmig weggehender Wasserstoff ist, was immer über 70° geschieht. Der Niederschlag wird auf ein Filtrum genommen, auf dem er in einer Atmosphäre von Kohlensäuregas oder Wasserstoffgas gewaschen werden muss. Dann wird er ausgepresst und bei gewöhnlicher Lufttemperatur in einem Strom von wasserfreiem Kohlensäuregas oder Wasserstoffgas getrocknet. Er ist ein dunkelbraunes Pulver, welches nicht ohne Zersetzung den Zutritt der Luft verträgt. In trockner Gestalt fängt es schon bei + 55° an Wasserstoff abzugeben, und bei + 60° geschieht diese Zersetzung, wenn die Luft dabei Zutritt hat, mit zischendem Laut und einer Decrepitation, wodurch er umher geworfen wird. In einer angefüllten Flasche unter Wasser lässt er sich am besten verwahren. Im luftleeren Raume verliert er Wasserstoff. Es ist zu bedauern, dass kein Versuch angestellt wurde um zu bestimmen, wie weit dies geschieht. In trockner Luft schwärzt er sich und in feuchter Luft verwandelt er sich in Kupferoxydulhydrat. In Chlorgas entzündet er sich. Von concentrirter Salzsäure wird er unter Entwicklung von Wasserstoffgas aufgelöst, wobei sich gerade doppelt so viel Wasserstoffgas entwickelt, als darin enthalten ist. In dem fein

zertheilten Zustande, worin sich hier das Kupfer befindet, zersetzt er die Salzsäure, so dass der Wasserstoff von beiden gemeinschaftlich weggeht.

Aus der Unsicherheit in der Bereitungsmethode ist es klar, dass diese Verbindung zur Untersuchung nicht leicht mit ihrem ganzen Wasserstoffgehalte erhalten werden kann. Bei der Analyse, welche auf die Weise ausgeführt wurde, dass er das feuchte Hydrür erhitzte, das Wasserstoffgas durch Messung, und das Gewicht des zurückbleibenden Kupfers als Kupferoxyd bestimmte, wurden bei 4 Versuchen 1,215 bis 1,229 Procent Wasserstoff erhalten. Dies entspricht wohl keiner bestimmten Verbindung, aber ein Wasserstoffgehalt von 1,554 Procent entspricht $\text{€u}\,\text{H}$, und Würtz hält es für wahrscheinlich, dass dieses die richtige Zusammensetzung des Hydrürs sei. Zu bemerken ist übrigens, dass er keinen Beweis dafür anführt, dass das Kupfer frei von Phosphor gewesen ist. Nach Versuchen, die im Laborat. zu Göttingen über diesen Körper gemacht wurden, scheint er wirklich unterphosphorige Säure zu enthalten.

Kupferoxydul.

Wittstein *) gibt folgende Bereitungsmethode des reinen Kupferoxyduls an: Man löst 1 Theil schwefelsaures Kupferoxyd und 1 Th. Milchzucker in 10 Th. Wasser auf, filtrirt und versetzt die Lösung kalt mit kaustischer Kalilauge, bis sich alles Kupferoxyd zu einer blauen Flüssigkeit aufgelöst hat, wozu ungefähr 3 Theile Kalilauge von 1,333 specif. Gewicht erforderlich sind. Darauf wird diese Flüssigkeit im Wasserbade er-

*) Buchn. Rep. Z. R. XXXIV, 114.

hitzt, und wenn das gefällte, anfangs braune Oxydul allmälig eine so helle Farbe angenommen hat, dass es fast zinnoberroth erscheint, so wird das Gefäss von Feuer genommen, das Oxydul auf ein Filtrum gebracht, gewaschen und getrocknet. Lässt man es länger auf dem Wasserbade, so geht es in einen krystallinischen Zustand über, indem es eine dunkle kermesrothe Farbe annimmt. Das so bereitete Oxydul ist wasserfrei und enthält nichts Organisches.

Kupfer-Oxyd-Oxydul.

Favre*) und Mauminé haben gezeigt, dass Kupferoxyd, wenn man es einer Glühhitze aussetzt, welche ungefähr zum Schmelzen von Kupfer hinreicht, Sauerstoffgas in einem gleichmässigen Strom ausgibt, der dann auf ein Mal aufhört, ohne dass er sich nachher durch eine stärkere Hitze wieder hervorrufen lässt. Auf diese Weise verlor es nach 4 Versuchen 8,0 bis 8,2 Procent Sauerstoff. Dabei bleibt ein geschmolzenes schwarzes Oxyd-Oxydul zurück. 5 Atome Kupferoxyd, welche auf diese Weise zersetzt werden, würden, wenn daraus 2 Atome Sauerstoffgas weggehen, 8,08 Procent an Gewicht verlieren und $5Cu + 3O$ zurücklassen. Dieses Oxyd-Oxydul besteht also aus $2\dot{\overline{Cu}} + \dot{Cu}$, und war bis jetzt unbekannt.

Kupfersäure.

Krüger**) hat eine Säure vom Kupfer entdeckt, welche in Verbindung mit starken alkalischen Basen erhalten werden kann, die aber auch in dieser Verbindung so leicht zersetzt wird, dass sie sehr bald anfängt Sauerstoffgas zu entwickeln und sich in Kupferoxyd zu verwandeln.

---

*) L'Institut, No 537, p. 123.
**) Poggend. Ann. LXII, 445.

Krüger rührt unterchlorigsaure Kalkerde mit Wasser an und setzt salpetersaures Kupferoxyd hinzu. Zuerst entsteht ein grünlicher Niederschlag, welcher allmälig eine dunklere Farbe erhält, bis er zuletzt carmoisinroth geworden ist. Er ist dann kupfersaure Kalkerde, von der sich bald nachher Sauerstoffgas anfängt mit Brausen zu entwickeln. Er versuchte es vergebens, dieselbe auf einem Filtrum zu sammeln, indem er sie niemals anders als zersetzt abgeschieden erhalten konnte. Mit Baryt wird auf ähnliche Weise eine rothe Verbindung erhalten. Wird chlorigsaures Kali oder Natron zu dem Gemische mit salpetersaurem Kupferoxyd angewandt, so erhält man kupfersaures Alkali in der Lösung, welches eine weinrothe Farbe besitzt, die aber bald nachher mit heftiger Entwicklung von Sauerstoffgas und mit Abscheidung von Kupferoxyd verschwindet. In starken oder in verdünnten Lösungen geht die Zersetzung gleich rasch. Mit einem hydroëlektrischen Strom glückte die Bereitung nicht.

Fremy*) detonirte eine etwas zinkhaltige Kupferfeile mit Salpeter und erhielt eine braune Masse, aus welcher Wasser etwas mit Rosenfarbe auflöste. Die Lösung entwickelte Sauerstoffgas und wurde unter Abscheidung von Kupferoxyd farblos.

Schwefelkupfer.

Brunner**) hat gezeigt, dass ein Niederschlag von Schwefelkupfer durch Schwefelwaserstoff zur Bestimmung des Kupfergehalts bei Analysen angewandt werden kann, wenn man ihn nach dem

*) Ann. de Ch. et de Phys. XII, 510.

**) L'Institut, No 558, p. 301.

Aufsammeln und Trocknen in einem Strom von Wasserstoffgas glüht, wodurch jeder Ueberschuss von Schwefel weggeht und der Rückstand CuS wird, dessen Zusammensetzung er bei einem solchen Versuche geprüft und richtig gefunden hat.

Quecksilber. Transportirungsmethode desselben.

Nachdem der Handel mit China lebhafter zu werden angefangen hat*), ist auch Quecksilber unter den Waaren von daher zu uns gekommen, welches in Bambusröhren verwahrt ist. Man hat in die Internodien der Absätze ein Loch gemacht, durch dieses den inneren Raum des Rohrs mit Quecksilber gefüllt und dann das Loch wieder mit Harz zugeschmolzen. Nachdem dann alle Internodien auf diese Weise mit Quecksilber angefüllt worden sind, hat man das ganze Rohr mit einem mit Harz getränkten Zeuge umgeben. Ein solches Rohr enthält ungefähr 26 Pfund Quecksilber.

Silber. Einfache Reduction des Chlorsilbers.

Levol**) gibt folgende einfache Reductionsmethode des Chlorsilbers an. Man übergiesst es mit einer Lauge von kaustischem Kali, worin etwas Zucker aufgelöst worden ist, und kocht. Der Zucker reducirt in kurzer Zeit das Silber unter Entwickelung von Kohlensäuregas, worauf dasselbe leicht ausgewaschen und rein und pulverförmig erhalten werden kann.

Silbersuperoxyd.

Fischer***) hat einige Versuche über das Silbersuperoxyd angestellt und hat gefunden, dass es eigentlich nicht als reines Superoxyd erhalten wird, sondern als ein basisches Silbersalz, worin

---

*) Journ. de Pharm. et de Ch. VI, 320.

**) Revue scientif. et industrielle. XIX, 101.

***) Journ. f. pract. Chem. XXXIII, 237.

der Ueberschuss an Base von dem Superoxyd gebildet wird, und zwar sowohl wenn man salpetersaures als wenn man schwefelsaures Silberoxyd zu seiner Bereitung anwendet.

Um diese Verbindung zu erhalten, stellt er auf einen Glasfuss in einer Platinschale einen porösen Cylinder, der unten mit Blase überbunden ist, und giesst dann eine Lösung von salpetersaurem oder schwefelsaurem Silberoxyd sowohl in die Schale, als auch bis zu der nöthigen Höhe in den Cylinder. Mit einer Lösung von 1 Theil salpetersaurem Silberoxyd in 8 Th. Wasser geschieht der Process am schnellsten und mit der grössten Ausbeute. In den Cylinder wird ein steifer Platindraht eingeführt, die Platinschale mit dem einen Pole eines 4 bis 5 paarigen Kohlen-Zink-Apparats in Verbindung gebracht, und der Draht mit dem andern Pole. In 1 Stunde kann man dann bis zu 2 Grammen Superoxyd erhalten. Ist die Schale der — Leiter, so setzt sich das Oxyd in kleinen Krystallen ab, und ist der Draht der — Leiter, so setzt es sich in grösseren und schöneren Krystallen ab.

Das Superoxyd muss durch Waschen von dem Salz, welches es aus der Mutterlauge enthalten kann, befreit werden, aber es ist nicht leicht zu bestimmen, wann dies geschehen ist, indem auch die krystallisirte Verbindung Silbersalz enthält, welches allmälig, in sehr kleinen und in für jede gleiche Quantität aufgegossenen Wassers gleichen Portionen nach einander ausgezogen wird, ohne dass es glückt, dasselbe völlig auszuwaschen, weil gleichzeitig auch Silberoxyd von dem Was-

ser aufgelöst und eine demselben entsprechende Quantität von Sauerstoffgas frei wird.

Nach dem Trocknen in der Luft bei + 20° verliert es bei 200° 2,45 bis 2,51 Procent Wasser, welches Fischer als chemisch gebundenes betrachtet. Zwischen + 150° und + 200° verliert das Superoxyd seinen Sauerstoff und in stärkerer Hitze auch die Bestandtheile der Säure.

Nach seinen Analysen besteht die aus salpetersaurem Silberoxyd hervorgebrachte Verbindung aus $\dot{A}g\dddot{\ddot{N}} + 4\ddot{A}g + 2\dot{H}$, und die aus dem schwefelsauren Salze erhaltene aus $\dot{A}g\dddot{S} + 4\ddot{A}g + 2\dot{H}$. Es ist ungewöhnlicher, dass ein höherer Oxydationsgrad den Ueberschuss an Basis ausmacht, als wenn ihn ein Sulfuret bildet.

Ueberzug von Silber zur Verfertigung von Spiegeln.

Drayton *) hat in England ein Patent auf eine Methode genommen, um Silber zur Belegung der Spiegel anzuwenden, welches in der Vollkommenheit der metallischen Fläche die gewöhnlichen Spiegel mit Zinnamalgam übertreffen soll. Man neutralisirt eine Lösung von Silber in Salpetersäure mit Hirschhornspiritus, bis sich ein wenig kohlensaures Silberoxyd niedergeschlagen hat. Dann wird die klare Flüssigkeit abfiltrirt und mit einer Lösung von Oleum Cassiae in Alkohol vermischt. Diese Mischung wird nun über die wohlgereinigte Glasplatte ausgestrichen und dann eine Alkohollösung von Oleum Caryophyllorum darüber getropft. Man kann diese letztere Lösung auch einen Augenblick vor dem Aufstreichen rasch mit der ersteren mischen. Erst nach ¼ Stunde sieht man einen purpurfarbigen Schimmer in diesem Ueber-

*) L. and. E. Phil. Mag. XXV, 546.

zug sich verbreiten, der sich vermehrt, bis er vollkommen undurchsichtig geworden ist. Die Operation ist dann beendigt, so dass man, wenn die Platte umgekehrt wird, einen Spiegel von der grössten Vollkommenheit hat, dadurch entstanden, dass das auf dem Glase reducirte Silber die vollkommene Politur des Glases hat. Dieser Spiegel ist durch die Vollkommenheit der Metallfläche dunkler und steht höchst nahe den Metallspiegeln, welche so sehr die gewöhnlichen folirten Spiegel übertreffen. Aber gegen Drayton's Spiegel ist der Einwand gemacht worden, dass sie nach einiger Zeit hier und da braune Flecke bekommen, welche von der Verharzung des zur Reduction des Silbers angewandten flüchtigen Oels herzurühren scheinen, an den Stellen, wo Spuren von dem Oel zwischen das Glas und die Silberbelegung gekommen sind.

Gold. Goldoxydul.

Figuier*) hat eine sehr lehrreiche Untersuchung über die Oxyde des Goldes und vorzüglich über das Oxydul mitgetheilt. Sowohl das Goldchlorür als auch das Goldoxydul wurden von mir 1811 entdeckt und in den K. V. Handlingar beschrieben, worin jedoch ein Theil meiner, dieselben betreffenden Abhandlung erst 1813, p. 185, Platz fand. Ich war damals mit Untersuchungen über die chemischen Proportionen beschäftigt und richtete daher meine Aufmerksamkeit hauptsächlich auf das, was die Zusammensetzung anbetrifft, so dass ich mich fast nur damit begnügte, das Oxydul und das Chlorür dargestellt und deren Zusammensetzung bestimmt zu haben. Nachher hat, so viel ich weiss, kein Chemiker damit Versuche angestellt, bis jetzt

*) Ann. de Ch. et de Phys. XI, 336.

nun Figuier, dessen Versuche Verschiedenes in meinen wenigen Angaben über das Oxydul berichtigen, z. B. dass es grün sei und leicht zersetzt werde, während Figuier gefunden hat, dass es braun ist und ziemlich unveränderlich. Figuier meint, dass ich meine Versuche so angestellt hätte, dass ich das Goldchlorür nicht rein erhalten habe. Die von mir darüber mitgetheilte Analyse weist am besten aus, wie rein ich es bekommen habe.

Das Goldoxydul kann nach Figuier's Versuchen auf mehrfache Weise erhalten werden, von denen die von mir angewandte, nach welcher das Chlorür durch kaustisches Kali zersetzt wird, nicht zu den besten gehört. Er gibt nun folgende an:

1. Wird ein durch Verdunsten im Wasserbade neutral gemachtes Goldchlorid in Wasser aufgelöst und in diese Lösung eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul getropft, mit der Vorsicht, dass nicht der ganze Goldgehalt ausgefällt wird, so wechselt das Quecksilberoxydul gerade auf seinen Sauerstoff gegen Chlor aus, und man erhält eine Lösung von Quecksilberchlorid, während Goldoxydul niederfällt in Gestalt eines dunkelvioletten Pulvers. Wenn es einmal stattfindet, dass sich die Flüssigkeit dunkelviolett färbt, ohne das Oxydul abzusetzen, so geschieht dessen Abscheidung sogleich, wenn man sie erwärmt. Tropft man das Chlorid in das salpetersaure Quecksilberoxydul, so erhält man, wie bekannt ist, Mercadieu's Quecksilberpurpur, welcher nichts anderes ist, als ein Gemenge von Quecksilberchlorür und Goldoxydul, welches stets gebildet wird, wenn das Quecksilbersalz vorwaltet.

2. Goldchlorür, dadurch bereitet, dass man

das Chlorid einer Temperatur von + 150° so lange aussetzt, als sich noch Chlor entwickelt, behandelt man mit einer Lauge von kaustischem Kali, wobei der grösste Theil des Oxyduls in Gestalt eines schwarz violetten Pulvers ungelöst bleibt, während sich ein Theil davon in dem Kali mit gelber Farbe auflöst. Wird dann die abgegossene Lauge genau oder besser sehr nahe, aber nicht völlig, mit Salpetersäure gesättigt, so scheidet sich das Oxydul daraus in Gestalt einer dunkel violetten Gallerte ab.

3. Wird Goldoxyd aus einer Lösung von Goldoxyd-Kali mit Salpetersäure niedergeschlagen, dann die Flüssigkeit mit Essigsäure vermischt und damit bis fast zur Trockne abgedunstet, so scheidet sich der grösste Theil des Goldes in Gestalt von Goldoxydul ab.

4. Goldoxyd-Kali mit Ueberschuss an Kali setzt beim Concentriren, zuweilen auch ohne Erhöhung der Temperatur, aber am leichtesten beim Kochen, Goldoxydul ab. Durch einen Zusatz von essigsaurem, citronensaurem oder von weinsaurem Kali, oder im Allgemeinen von in Wasser aufgelösten organischen Stoffen, wird, wenn man das Gemische kocht und in der Wärme verdunstet, Goldoxydul abgeschieden.

Das Goldoxydul hat folgende Eigenschaften: Es ist ein violettes Pulver von so intensiver Farbe, dass es schwarz aussieht. Figuier hält es für ein Hydrat, aber er hat nicht angegeben, wie viel Wasser darin enthalten ist. Nach dem Trocknen bei + 100° ist es blau violett. Bei + 250° wird es in Gold und in Sauerstoffgas zersetzt. Es ist unlöslich in Wasser, wiewohl es bei seiner Bereitung zuweilen stattfindet, dass es sich nicht ab-

scheidet, sondern eine dunkle violette Flüssigkeit gibt, welche durch das Filtrum geht, aber es scheidet sich immer durch Erhitzen ab. Es ist unlöslich in Alkohol. Von Salzsäure wird es in metallisches Gold und in Goldchlorid zersetzt. Jodwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure bilden damit Jodür und Bromür von dunkelbrauner Farbe. Die erstere gibt bekanntlich kein Goldjodid. Von Königswasser wird es vollständig aufgelöst. Sauerstoffsäuren, selbst die stärkeren, wirken nicht darauf. Feuerbeständige kaustische Alkalien lösen es im ersten Augenblicke auf, aber nicht, nachdem es sich einmal abgeschieden hat. Ammoniak vereinigt sich damit zu einer Art violetten Knallgoldes, welches verpufft, selbst beim Reiben mit einem harten Körper, aber weit schwächer als das gewöhnliche Knallgold. Es hat mehr Beständigkeit als das Goldoxyd, welches schon bei + 245° reducirt wird, in welcher Temperatur sich das Oxydul noch erhält. Es verträgt den Einfluss des Sonnenlichts ohne dadurch zerstört zu werden, was aber mit dem Oxyd stattfindet. Bei der Analyse fand er darin 3,85 bis 3,95 Procent Sauerstoff = $\dot{A}u$, was nach dem Atomgewichte des Goldes, welches ich im Vorhergehenden angeführt habe, 3,91 Procent Sauerstoff enthält. Dies ist die Zusammensetzung, welche ich von Anfang an fand, wiewohl sie damals nur aus der Zusammensetzung des Chlorürs hergeleitet werden konnte.

Goldpurpur. Figuier hat auch den Goldpurpur untersucht, dessen Zusammensetzung bis jetzt noch so wenig erklärlich war. Es glückte ihm, alle Elemente zur Bestimmung seiner Natur darzulegen, und er

ist dennoch irre gegangen. Schon durch die genauere Kenntniss, welche wir durch seine Untersuchung von dem Goldoxydul gewonnen haben, ist es offenbar, dass die Farbe darin dem Goldoxydul angehört, und dass die rothe, bis in die schwarzviolette übergehende Farbe, welche das Goldchlorid organischen Stoffen mittheilt, z. B. wenn man Goldchlorid an die Finger bekommt, von gebildetem Goldoxydul herrührt.

Er bereitete den Goldpurpur nach der gewöhnlichen Vorschrift, kochte ihn dann mit kaustischem Kali und filtrirte das gebildete zinnsaure Kali ab, wodurch der Purpur von einem zufälligen Ueberschuss an Zinnoxyd befreit wurde, welches bei seiner Bereitung mitfolgt und welches bei verschiedenen Versuchen niemals gleich viel beträgt und dadurch ausweist, dass es eine zufällige Einmengung ist. Nachdem die alkalische Flüssigkeit abgetropft war, löste sich das auf dem Filtrum zurückbleibende in dem Wasser auf, womit es gewaschen wurde, zu einer blau violetten Flüssigkeit. Der Goldpurpur wurde auf diese Weise ganz aufgelöst. Er fand, dass der Purpur aus dieser Lösung durch einen Zusatz von wenig Salmiak wieder ausgefällt und auf diese Weise ganz rein erhalten wird. Durch Erhitzen bis zum Glühen fand er darin einen Wassergehalt von 8,709 Procent. Durch Behandlung des geglüheten Rückstandes mit Königswasser wurde das Gold aufgelöst und mit schwefelsaurem Eisenoxydul wieder ausgefällt, und auf diese Weise bewies er, dass der Goldpurpur besteht aus:

	Procente.	Atome.	Berechnet.
Goldoxydul	44,41	1	44,30
Zinnsäure .	48,61	3	48,02
Wasser . .	8,71	4	7,68.
	101,73.		100,00

$= \dot{A}u\,\ddot{S}n^3 + 4\dot{H}$. Ein nach Pelletier's Methode, welche weiter unten angeführt werden soll, bereiteter Purpur, welcher stets ohne den zufälligen Ueberschuss an Zinnoxyd erhalten werden soll, gab ohne die vorhergehende Behandlung mit Kali: Goldoxydul 44,76, Zinnoxyd 48,70 und Wasser 8,28; Gewichts-Ueberschuss 1,74 Procent*). Diese Analysen stimmen also mit einander überein. Es fehlt nur darin eine directe Bestimmung des Sauerstoffs in dem Goldoxydul, welcher nach dieser Formel 1,73 Procent ausmacht. Aber darüber findet sich in der Untersuchung keine Spur, und wäre Figuier hierauf bedacht gewesen, so würde er bald gefunden haben, dass seine Formel nicht die richtige Zusammensetzung des Goldpurpurs ausdrückt, weil alle Versuche über das Verhalten desselben ausweisen, dass er nur Wasser abgibt, aber nicht die geringste Spur von etwas Gasförmigen. Dass das Gold nach dem Glühen darin reducirt worden ist, liegt doch sichtbar vor Augen. Ich habe vor längerer Zeit gezeigt, dass in dem Goldpurpur eine Verbindung von Gold und Sauerstoff mit Zinsesquioxydul enthalten sein müsse, gerade in dem Verhältniss, dass wenn das Goldoxyd

*) In diesen beiden Aufstellungen verrechnet sich Figuier bei dem Wassergehalte. In der ersteren setzt er ihn zu 6,98 und in der letzteren zu 7,53, und gerade durch diese Verrechnung blieb ihm, mit oder ohne Vorsatz, der Gewichts-Ueberschuss verborgen, welcher ihn zu einer richtigen Beurtheilung hätte führen können.

reducirt wird, sich das Zinsesquioxydul gerade in Zinnoxyd verwandelt. Figuier's Analyse gibt den Schlüssel zu diesem Verhältnisse. Der Goldpurpur ist nämlich nach den hier mitgetheilten Zahlen zusammengesetzt aus $\dot{A}u\ddot{S}n + \dot{S}n\ddot{S}n + 4\dot{H}$, nach welcher Formel er besteht aus:

Zinnoxyd . .	32,736
Zinnoxydul . .	14,618
Goldoxydul . .	44,772
Wasser . . .	7,874
	100,000.

Beim Glühen wird das Goldoxydul durch das Zinnoxydul reducirt und es bleibt ein inniges Gemenge von 1 Aequivalent Gold mit 3 Atomen Zinnoxyd zurück. Dadurch werden alle Verhältnisse desselben klar, z. B. dass Salzsäure mit dem ungeglüheten Purpur Zinnchlorid bildet und metallisches Gold zurücklässt, und dass Königswasser aus dem geglüheten Purpur Gold auflöst und $\ddot{S}n\beta$ zurücklässt. Diese Aufklärung haben wir Figuier's Untersuchung zu danken. Er würde vielleicht in seinem Urtheil nicht fehlgegangen sein, wenn er nicht durch Fremy's bereits angeführte Ideen über die Natur und die Sättigungscapacität der Zinnsäure irre geführt worden wäre.

Als sicherste Bereitungsmethode eines Goldpurpurs von stets gleicher Zusammensetzung gibt Figuier das von Pelletier vorgeschlagene Verfahren an. Man löst z. B. 20 Grammen Gold in 100 Gr. Königswasser (aus 1 Theil Salpetersäure und 4 Th. Salzsäure gemischt) auf und dunstet alle freie Säure von der Lösung im Wasserbade ab. Das Chlorid wird wieder aufgelöst, die Lö-

sung durch Filtriren von ein wenig abgesetztem Gold befreit, so weit verdünnt, dass die Flüssigkeit $^5/_4$ Liter beträgt, und granulirtes Zinn hineingelegt. Nach einigen Minuten wird die Lösung trübe und braun, und nach $^1/_4$ Stunde hat sich der Purpur aus einer äusserst schön purpurgefärbten Flüssigkeit abgesetzt, welche dann in einigen Tagen den Theil des Purpurs absetzt, welcher noch aufgelöst geblieben war. Zuweilen erhält sich der Purpur aufgelöst; man giesst dann die Lösung von dem Zinn ab, vermischt sie mit ein wenig Kochsalz und erhitzt gelinde.

Beim Abgiessen des Purpurs von dem Zinn hat man darauf zu achten, dass nichts von dem schwarzen schwerern Pulver mitfolgt, welches sich gewöhnlich dann abscheidet, wenn man kein völlig reines Zinn angewandt hat. Aber dasselbe kann leicht durch Schlämmen abgeschieden werden.

Auf diese Weise erhält man stets einen Purpur ohne eingemengtes Zinnoxyd, so dass er immer gleich beschaffen ist, wodurch er aber in geringerer Menge erhalten wird, als wenn man ihn durch Fällen mit Zinnlösung bereitet, wobei das zufällig eingemengte Zinnoxyd das Praeparat schwerer macht, aber auch weniger sicher für die technische Anwendung.

Goldoxyd. Figuier gibt folgende Bereitungsmethode des Goldoxyds an, welche leichter als die gewöhnliche ist. Man löst neutrales Goldchlorid in Wasser auf, sättigt die Lösung so genau wie möglich mit kohlensaurem Natron und kocht sie dann eine halbe Stunde lang. Dadurch scheiden sich ungefähr 87 Procent von dem aufgelösten Golde in Gestalt von Goldoxyd ab. Der in der Flüssig-

keit aufgelöst gebliebene Theil wird erhalten, wenn man ein wenig mehr kohlensaures Natron zusetzt, welches unter schwacher Entwicklung von Kohlensäuregas lösliches Goldoxyd-Natron bildet, wodurch die Flüssigkeit eine gelbgrüne Farbe bekommt. Durch genaue Sättigung des Alkalis mit Schwefelsäure und Erhitzen des Gemisches wird dann Goldoxyd daraus niedergeschlagen. Bei einem Ueberschuss an Säure würde sich ein wenig Goldchlorid wiederbilden. Der letztere Niederschlag ist hellgelb, der erstere dunkelbraun. Der Unterschied ist in einem ungleichen Wassergehalt begründet. Der hellgelbe enthält 29 und der dunkelbraune nur 24 Procent Wasser, was seiner Meinung nach durch $\ddot{A}u + 8\dot{H}$ und durch $\ddot{A}u + 10\dot{H}$ ausgedrückt werden kann, wiewohl diese Wassergehalte zum wenigsten sehr ungewöhnlich sind. Das Goldoxyd verliert bei $+ 245^{0}$ seinen Sauerstoff und wird reducirt. Wasserstoffgas verändert es nicht eher als beim gelinden Erhitzen, wo dann Reduction mit einer über die Oberfläche des Goldoxyds hinweggehenden Feuererscheinung stattfindet. Wird Goldoxyd in warmem Wasser mit Jod vermischt, so schlämmt sich in der Flüssigkeit ein hellgelbes Pulver auf, welches nach dem Abgiessen des Trüben aufgesammelt werden kann. Er hält es für Goldjodid, welches vorher nicht erhalten werden konnte. Aber er hat nicht bemerkt, dass sich Sauerstoffgas dabei entwickelt. Es muss also eine Verbindung des Oxyds oder Oxyduls vom Golde mit Jodsäure sein. Beim Erhitzen des Goldoxyds in Alkohol wird das Gold reducirt.

Das nach Figuier's Methode dargestellte Goldoxyd löst sich fast nicht in Kalihydrat auf. Löst man aber das auf anderem Wege bereitete Goldoxyd in kaustischem Kali auf, so wird durch Concentrirung der Lösung im Exsiccator ohne Beihülfe von Wärme ein gelbgrünes Salz erhalten, welches sowohl in Wasser als auch in Alkohol löslich ist. Aus der Lösung in dem letzteren wird das Gold durch Kochen metallisch niedergeschlagen.

Figuier hat sich viele Mühe gegeben zu beweisen, dass meine Vermuthung, nach welcher ein zwischen das Oxyd und das Oxydul fallendes Goldoxyd $= \ddot{\bar{A}}u$ vielleicht existire, unrichtig sei. Nachdem er uns nun das Goldoxydul und die Farben-Nüancen, welche dasselbe veranlasst, kennen gelehrt hat, gebe ich gern zu, dass die Gründe, welche mir die mögliche Existenz desselben vermuthen liessen, nämlich die rothen Verbindungen, welche von dem Golde hervorgebracht werden, ganz weggeräumt sind, indem diese ganz deutlich dem Oxydul angehören. Aber er ist in diesen Beweisen so weit gegangen, dass er, nachdem er gezeigt hatte, dass Goldoxydul durch organische Stoffe aus dem mit Alkali versetzten Goldchlorid niedergeschlagen wird, darzulegen sucht, dass die rothe, bis in die schwarzviolette übergehende Farbe, welche organische Stoffe vom Goldchlorid annehmen, nicht von dem Goldoxydul herrühren, sondern von mit denselben verbundenem metallischen Golde. Inzwischen ist es klar, dass das fehlende Glied $= \bar{A}u$ oder $\dot{A}u$ existiren muss, wenn wir auch noch nicht die Umstände ge-

funden haben, unter denen es hervorgebracht wird.

Dagegen hat Figuier darzulegen gesucht, dass das Gold einen höheren Oxydationsgrad hat, als das Oxyd, nämlich durch den Versuch, dass sich, wenn man Goldoxyd in kaustischem Kali auflöst und diese Lösung im Sieden verdunstet, Goldoxydul niederschlägt (worin auch eine seiner Bereitungsmethoden besteht), ohne dass auf diese Weise der ganze Gehalt an Goldoxyd daraus abgeschieden wird, so dass eine Lösung von Goldoxyd in Kali übrig bleibt, welche kein Oxydul mehr gibt. Bei den mehrern Versuchen, welche er in der Absicht anstellte um zu erkennen, ob dabei Sauerstoffgas entwickelt werde, bekam er stets ein bestimmt verneinendes Resultat. Hieraus schliesst er, dass sich durch die Einwirkung des Kali's ein Theil des Goldoxyds auf Kosten eines anderen Theils von demselben höher oxydire und der letztere dadurch zu Oxydul reducirt werde. Diese Annahme kann nur in einem Falle richtig sein, wenn nämlich das von ihm angewandte Kalihydrat vor der Auflösung so stark und anhaltend geglüht worden ist, dass es bei seiner Auflösung in Wasser, in Folge der Zersetzung von Superoxyd, Sauerstoffgas entwickelt. Es kann dann nichts Organisches enthalten, und wird selbst mit einem solchen Kali Goldoxydul im Sieden niedergeschlagen, so ist Figuier's Schluss richtig. Aber in Frankreich bereitet man gewöhnlich zu den meisten Zwecken ein Kali, welches Potasse a l'alcool genannt wird, und welches kleine Quantitäten sowohl von essigsaurem als auch von oxalsaurem Kali enthält, welche beim

Goldsäure.

Schmelzen eine hohe Temperatur vertragen, ohne zersetzt zu werden. Diese Verunreinigungen sind in den meisten Fällen, wo das Kali Anwendung findet, ohne allen Einfluss, aber in dem vorliegenden veranlassen sie eine reichliche Ausfällung von Goldoxydul. Figuier gibt auch an, dass sich, als er die vermuthete Goldsäure abzuscheiden versuchte, sehr viel Kohlensäuregas entwickelt hätte, von der er annimmt, dass sie von der Luft herrühre, wobei gewöhnlich Goldoxyd gefällt und der in der Flüssigkeit aufgelöst bleibende Rest von dem Golde grün wurde, dann Sauerstoffgas entwickelte und metallisch niederfiel. Es sieht also aus, als sei hier das Goldoxydul nicht in Folge der Bildung eines höheren Oxydationsgrades hervorgebracht worden, sondern durch die reducirenden Stoffe, welche das Kalihydrat enthalten hatte.

Ueber die Rothfärbung von schmelzendem Glase durch Gold haben Splittberger*) und Schubart**) Abhandlungen mitgetheilt. Splittberger hat auf eine ziemlich wahrscheinliche Weise gezeigt, dass beide Oxyde des Goldes, ungeachtet der hohen Temperatur, in geschmolzenem Glase enthalten sein können. Das Oxyd hat eine zu geringe färbende Kraft, um bemerkbar zu werden, so dass das goldhaltige Glas, wenn man es beim völligen Zutritt der Luft schmilzt, farblos wird, während bei dem sogenannten Anlaufen, einer Art Reductionsfeuer, das Oxyd zu Oxydul reducirt wird, und das Glas seine schöne Farbe bekommt; wird aber dieses Anlaufen zu weit ge-

*) Poggend. Ann. LXI, 144.

**) Journ. f. pract. Chem. XXXIII, 305.

trieben oder im Allgemeinen eine zu starke Hitze gegeben, so reducirt sich Gold zu Metall, welches sich in feinen gelben Schuppen abscheidet, wodurch das Glas trübe wird, und, wie man zu sagen pflegt, im zurückgeworfenen Lichte hepatisirt. Alles dieses hat durch Figuier's Untersuchung völlige Aufklärung erhalten.

Osmium.

Fremy*) hat wichtige Untersuchungen über das Osmium mitgetheilt. Seine Bereitungsmethode besteht in Folgendem: Man schüttet ein Gemenge von 100 Grammen fein pulverisirten Osmium-Iridiums und 300 Gr. Salpeters in einen grösseren Thontiegel, erhitzt denselben in einem gut ziehenden Ofen und erhält ihn im lebhaften Rothglühen eine ganze Stunde lang. Dabei raucht viel Osmiumsäure weg, deren Einathmung höchst gefährlich wird, wenn der Ofen nicht gut zieht. Dieser Verlust entspricht nach seiner Ansicht nicht der grösseren Schwierigkeit und den grösseren Kosten, wenn man den Versuch in einer Retorte von Steingut ausführen wollte. Die geschmolzene Masse wird, wenn sie breiförmig geworden ist, auf eine Metallplatte ausgegossen, was aber in freier Luft geschehen muss, um den Einfluss der vielen Osmiumsäure zu vermeiden, die sich dabei entwickelt. Die Masse wird rasch zerstossen und in eine tubulirte Retorte gebracht, in deren Tubulus ein Rohr eingesetzt ist, um dadurch Salpetersäure nach Bedarf eingiessen zu können. Die Retorte wird mit einer Vorlage in Verbindung gesetzt und, nachdem Salpetersäure eingegossen worden ist, im Sandbade erhitzt.

---

*) Ann. de Ch. et de Phys. XII, 511.

Dadurch bildet und entwickelt sich eine Menge Osmiumsäure, welche sehr rein übergeht und sich in der Vorlage ansammelt. Wenn zuletzt ein neuer Zusatz von Salpetersäure keine Entwicklung von Osmiumsäure mehr veranlasst, so ist die Operation beendigt. Die Masse in der Retorte wird mit Wasser verdünnt und auf ein Filtrum gegossen, worauf dann die Oxyde von Osmium und Iridium zurückbleiben, welche sich nach dem Auswaschen vollkommen in Königswasser auflösen, und aus dieser Lösung werden sie durch Salmiak in Gestalt von sehr schwer löslichen Doppelsalzen niedergeschlagen.

Wird dieses braune Gemenge von beiden Salzen mit Wasser angerührt und schweflige Säure hineingeleitet, so zersetzt sich das Iridiumchlorid zu Sesquichlorür, welches sich in der Flüssigkeit auflöst, während dadurch das Ammonium-Osmiumchlorid nicht zersetzt wird und ungelöst bleibt. Auf diese Weise lassen sich diese beiden Metalle, welche sonst ziemlich schwierig zu trennen sind, leicht von einander scheiden. (Wir werden weiter unten sehen, dass diese Angabe nicht völlig richtig ist). Die Lösung setzt beim Verdunsten das Ammonium-Sesquichlorür in Krystallen ab, welche, wenn man sie vorsichtig in einem Tiegel erhitzt, metallisches Iridium in der Gestalt der Krystalle zurücklassen.

Das Osmium-Doppelsalz lässt, wenn man es in einem Strom von Wasserstoffgas erhitzt, metallisches Osmium zurück. Fremy verbrannte Osmium in Sauerstoffgas und erhielt dadurch dasselbe Resultat wie ich, nämlich dass die Osmiumsäure $= \ddot{\mathrm{O}}\mathrm{s}$ ist.

Wird die Osmiumsäure mit starker Kalilauge gesättigt und ein wenig Alkohol hineingetropft, so erhitzt sich die Flüssigkeit, indem sie einen Stich ins Rosenfarbige annimmt, und sich ein reichliches krystallinisches Pulver von Osmiumsesquioxyd, Ös, und Kali niederschlägt. Fremy nennt diesen Oxydationsgrad *osmige Säure*, Acide osmieux. Sie kann nicht durch eine Säure von dem Kali abgeschieden werden, weil sie sich, sobald sie von dem Alkali geschieden wird, in Osmiumoxyd, Ös, und in Osmiumsäure, Ös, theilt. Bei den Salzen komme ich auf die Verbindungen der osmigen Säure mit Basen wieder zurück.

Vermischt man eine Lösung von osmigsaurem Kali im kalten Wasser mit Salmiak, so schlägt sich ein gelbes Pulver nieder, welches eine eigenthümliche Zusammensetzung besitzt, die von Fremy mit vielem Scharfsinn bestimmt wurde. Die osmige Säure oxydirt, wenn man sie mit Ammoniak in Berührung bringt, auf Kosten von 1 Atom ihres Sauerstoffs 1 Aequivalent Wasserstoff in dem Ammoniak, wodurch 1 Atom Amid, NH^2 und 1 Atom Osmiumoxyd, Ös, entstehen, welche mit einander in Verbindung treten zu Ös $+ NH^2$. Aber gleichwie die osmige Säure bis jetzt niemals hat isolirt werden können, so hat auch dieser Körper, welchen Fremy *Osmiamid* nennt, nicht für sich hervorgebracht werden können, indem er dann immer mit dem Körper verbunden bleibt, welcher zugleich vorhanden ist. Z. B. tropft man Ammoniak in eine Auflösung von osmigsaurem Kali, so wird sie gelbbraun, und das Amid bleibt mit dem unzersetzten Salze in Verbindung. Ver-

mischt man eine Lösung von Salmiak mit einer Lösung von osmigsaurem Kali, so bildet die Hälfte von dem zugesetzten Salmiak Chlorkalium, und die andere Hälfte eine in salzhaltigem Wasser unlösliche Verbindung von 1 Atom Salmiak und 1 Atom Osmiamid $= NH^4Cl + NH^2\ddot{O}s$; und diese Verbindung ist es, welche Fremy besonders studirt hat. Sie ist ein gelbes krystallinisches Pulver, welches sich mit gelber Farbe in reinem Wasser auflöst, aber in Alkohol unauflöslich ist. Durch siedendes Wasser wird sie zersetzt, indem sich Osmiumsäure entwickelt und Ös niederschlägt. Vermuthlich wird dabei durch die höhere Oxydation des Osmiums Ammoniak wiedergebildet. Erhitzt man sie für sich in einer Retorte, so sublimirt sich, unter Entwickelung von Stickgas, Salmiak, während Osmium zurückbleibt. Hierin besteht eine vortreffliche Methode, das Osmium aus osmiumsaurem Kali abzuscheiden, indem man das letztere zunächst durch Alkohol zu osmigsaurem Kali reducirt, dann dieses durch Salmiaklösung zersetzt, und den mit dieser gewaschenen Niederschlag erhitzt, wodurch er den ganzen Gehalt an Osmium metallisch und mit Metallglanz liefert.

Werden jene Verbindungen, welche Osmiamid enthalten, mit Kalihydrat im Ueberschuss behandelt, so zersetzt sich die Amidverbindung auf die Weise, dass sich das Osmiumoxyd auf Kosten von Wasser zu osmiger Säure oxydirt, und das Amid sich als Ammoniak entwickelt.

Fremy zeigt an, dass er sich mit einer Monographie des Osmiums beschäftige, aus welcher diese Angaben ein Auszug seien.

Ruthenium.

Osann beschrieb 1828*) ausführliche Versuche mit den Körpern, welche von den sibirischen Platinerzen zurückbleiben, nachdem diese zum Ausziehen des Platins mit Königswasser behandelt worden sind, und er glaubte dabei zwei neue Metalloxyde gefunden zu haben, von denen er das Radical des einen *Pluran* und das des anderen *Ruthen* oder *Ruthenium* nannte. Das letztere wurde von ihm reducirt erhalten, indem er es in starker Hitze mit schwarzem Fluss behandelte, wobei sich in dem Flusse ein Metallstück ansammelte, welches eine zwischen Goldgelb und Schwefelkiesgelb fallende gelbe Farbe hatte. Diese Versuche, wiewohl mit vieler Sorgfalt angestellt, klärten doch nichts auf, obschon sie darlegten, dass hier noch Verschiedenes zu erforschen übrig blieb. Dies hat Claus**) veranlasst, mit dem Rückstande dieses Platinerzes eine ausführliche Untersuchung vorzunehmen, wobei es ihm gelang, ein neues Metall daraus abzuscheiden, dem er, um den Bemühungen seines Vorgängers Gerechtigkeit wiederfahren zu lassen, den Namen *Ruthenium* gegeben hat, indem verschiedene eigenthümliche Verhältnisse dieses Metalls in aufgelöster Form schon von Osann bemerkt worden sind, wiewohl die metallische Masse, welcher er diesen Namen gegeben hat, keine Aehnlichkeit mit dem von Claus dargestellten Ruthenium hat.

Bei diesen Versuchen hat Claus auch Gele-

*) Poggend. Ann. XIV, 329 — 371.

**) Nach einer privatim mitgetheilten handschriftlichen Abhandlung, woraus sich ein Auszug in der Oefversigten af K. V. Acad. Handl. für 1845, p. 1 findet.

genheit gehabt, Fremy's Angaben über osmigsaures Kali zu untersuchen und zu bestätigen, und er hat ausserdem verschiedene Verhältnisse von Iridium- und Platinsalzen entdeckt, welche ich bei diesen Salzen anführen werde. Um das Ruthenium aus dem Platinrückstande darzustellen, verfährt er nach folgender Methode:

15 Pfund davon wurden mit 30 Pfund Salpeter in einem guten Feuer zwei Stunden lang zusammengeschmolzen, die nachher erkaltete Masse zu Pulver gestossen und mit Wasser ausgelaugt. Die Lösung war braunroth und enthielt in dem Kali, ausser salpetriger Säure, die Oxyde von Iridium und Ruthenium, so wie Titansäure, Kieselsäure und Chromsäure aufgelöst. Der grösste Theil von dem neuen Metall bleibt jedoch in dem Rückstande, welchen Wasser nicht aufgelöst hatte. Dieser Rückstand wird in einer Retorte mit seiner halben Gewichtsmenge Königswasser behandelt und damit bis fast zur Trockne destillirt, wobei sich Osmiumsäure in der Vorlage ansammelte. Die Masse in der Retorte wird mit Wasser ausgezogen und die Lösung abfiltrirt; das Meiste war dabei ungelöst geblieben.

Aus der erhaltenen Lösung fällte kohlensaures Kali ein Gemenge von Eisenoxyd und Rutheniumoxyd, welches in Salzsäure aufgelöst und woraus durch Zink eine Portion Ruthenium niedergeschlagen wurde, während ein Theil davon in der Lösung von Eisen und Zink zurückblieb.

Die alkalische Flüssigkeit war braun, aber sie wurde nach einiger Zeit, in einem hölzernen Gefässe aufbewahrt, nur gelblich. Wurde sie jetzt

mit einer sehr concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali versetzt, so entstand ein weisser Niederschlag, der in der Luft röthlich, aber beim Trocknen wieder weiss wurde. Er löste sich mit grünlicher Farbe in Salzsäure, wobei viel Titansäure zurückblieb.

Die Lösung wurde dann mit Salpetersäure vermischt, gekocht und dann verdunstet, wobei sich Iridiumoxyd mit blauer Farbe abschied. Aus der filtrirten Lösung fällte Chlorkalium Kalium-Iridiumchlorid. Die davon abgeschiedene dunkelbraune Flüssigkeit wurde bis zur Trockne verdunstet und das Salz in Wasserstoffgas geglüht, so lange sich Salzsäure davon entwickelte. Wasser zog dann Chlorkalium aus, während ein metallisches Pulver von Iridium, Ruthenium und Rhodium zurückblieb.

Sowohl dieses Metallpulver, als auch ein Theil von dem in Kali und darauf in Königswasser unlöslichen, schwarzen, pulverförmigen Theil von dem Platinrückstande wurde nun auf einerlei und zwar auf folgende Weise behandelt*): Er wurde mit Chlorkalium gemengt und in kleineren Portionen in einem Strom von Chlorgas geglüht, das dadurch erhaltene Doppelsalz in Wasser aufgelöst und die Lösung im Sieden mit einer starken Boraxlösung vermischt, wodurch Eisenoxyd niedergeschlagen wurde, verunreinigt durch Rutheniumoxyd und Rhodiumoxyd. Dieser Niederschlag wurde in Salzsäure aufgelöst und die beiden letzteren Oxyde aus der Lösung durch Zink metallisch niedergeschlagen. Durch Glühen derselben

*) Dieser Rückstand wog nun 11½ Pfund.

mit Kochsalz in einem Strom von Chlorgas wurde ein Doppelsalz erhalten, woraus Alkohol das Ruthenium-Doppelsalz auflöste und das Rhodiumsalz zurückliess.

Der grösste Theil von dem bedeutenden Rückstande wurde noch ein Mal in starker und lange anhaltender Hitze mit Salpeter geschmolzen und der erkaltete Rückstand mit Wasser ausgezogen, worin sich dann unreines Rutheniumoxyd-Kali auflöste. Der Rückstand gab, wenn er nochmals mit Salpeter geschmolzen wurde, noch eine Portion Rutheniumoxyd-Kali, und was nun nicht von dem Salpeter angegriffen worden war, war eisenhaltiges Rhodiumoxyd frei von Ruthenium. Durch Behandlung mit Kochsalz und Chlor konnte daraus das Rhodium in Gestalt eines löslichen Doppelsalzes erhalten werden.

Um aus der Lösung von Rutheniumoxyd-Kali das Rutheniumoxyd zu erhalten, wurde das Kali darin mit Salpetersäure gesättigt, wodurch ein sammetschwarzer Niederschlag entstand, der beim Auflösen in Königswasser eine anfangs grüne und nachher gelbe Lösung gab. Die Lösung wurde bis fast zur Trockne verdunstet, so dass noch ein wenig freie Säure darin zurückblieb, wodurch dann beim Wiederauflösen des Salzes Kieselerde zurückblieb. Die Lösung und das Waschwasser wurden concentrirt und mit einer gesättigten Lösung von Chlorkalium im Ueberschuss vermischt, wodurch sich das Doppelsalz in Gestalt eines krystallinischen, fast schwarzen Pulvers niederschlug, welches in reinem Wasser wieder aufgelöst und umkrystallisirt wurde. Dasselbe diente dann zur Abscheidung von Ruthenium und Rutheniumoxyd.

Zur Darstellung des Rutheniums wurde das Doppelsalz in einem Strom von Wasserstoffgas erhitzt und dann daraus das Chlorkalium mit Wasser ausgezogen, worauf das Metall in Gestalt eines dunkelgrauen Pulvers zurückblieb. Beim Behandeln vor dem Löthrohre in Borax sintert es schwach zusammen, indem es ein Aggregat von einem grauen Metall gibt, ungefähr wie Platin, aber es ertheilt dem Glase im Oxydationsfeuer keine Spur von einer Farbe. Wird Rutheniumoxyd auf dieselbe Weise reducirt, so erhält man das *Metall* hellgrau und metallisch glänzend. Das Ruthenium verhält sich zum Rhodium, wie das Iridium zum Platin. Es hat dasselbe Atomgewicht wie Rhodium und es gibt Verbindungen mit Sauerstoff und Chlor in denselben Verhältnissen. Zum Sauerstoff hat es ein grösseres Vereinigungsstreben, als die übrigen Platinmetalle. Es oxydirt sich daher leicht beim Glühen und kann nachher in stärkerer Hitze nicht wieder, wie jene reducirt werden. Beim Kochen mit Königswasser wird es zwar angegriffen, so dass die Flüssigkeit eine braune Farbe bekommt, aber der grösste Theil bleibt unaufgelöst, bis die Lösung durch neues Königswasser ersetzt wird, worauf sich wieder ein wenig von dem Metall auflöst, so dass grosse Mengen von Königswasser erforderlich sein würden, um darin nur sehr wenig Ruthenium aufzulösen. Um von dem reducirten Ruthenium eine Lösung zu bekommen, muss es entweder durch Schmelzen mit Kalihydrat und wenig Salpeter oder mit Salpeter allein oxydirt werden, wodurch man eine lösliche Verbindung von Rutheniumoxyd mit Kali bekommt, oder es

muss mit Chlorkalium oder Chlornatrium vermischt und in einem Strom von Chlorgas erhitzt werden. Wird Ruthenium allein in Chlorgas erhitzt, so geht mit dem Ueberschuss von Chlor ein gelber Rauch weg, der sich absetzt, aber der grösste Theil von dem Metall bleibt unangegriffen zurück. Durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali wird es nicht angegriffen. Das Symbol für das Metall kann Ru werden.

Das Rutheniumoxyd besteht aus 2 Atomen Metall und 3 Atomen Sauerstoff $= \ddot{R}u$. Es wird erhalten, entweder wenn man eine Chloridverbindung durch Alkali niederschlägt, oder wenn man das Metall in einem Silbertiegel mit Salpeter zusammenschmilzt, bis das Schäumen dabei nachgelassen hat, worauf sich das Ganze mit gelber Farbe in Wasser auflöst. Aus dieser Lösung schlägt dann Salpetersäure das Rutheniumoxyd nieder. Es ist schwarz, voluminös, und hält nach beiden Methoden dargestellt ein wenig Kali zurück, welches durch Waschen schwierig vollkommen daraus zu entfernen ist. Es löst sich in Salzsäure auf und dadurch wird am besten Rutheniumchlorid dargestellt. Wird Ruthenium in offener Luft geglüht, so oxydirt es sich zu einem schwarzen Pulver, welches, wenn sich sein Gewicht nicht mehr vermehrt, Rutheniumoxyd-Oxydul $= \dot{R}u + \ddot{R}u$ ist. Aber das Oxydul oder eine seiner Verbindungen sind bis jetzt noch nicht dargestellt worden. Da sich das Rutheniumoxyd leichter und bestimmter, als die Platinmetalle, mit Kali zu einer in Wasser löslichen Verbindung vereinigt, so hat Claus das-

selbe Rutheniumsäure genannt. Ich glaube, dass hier eben so wenig Grund vorhanden ist, dieses Oxyd eine Säure zu nennen, als dieses Prädicat dem Bleioxyd und Zinnoxydul beizulegen, welche ebenfalls lösliche Verbindungen mit Kali geben, zumal da das Rutheniumoxyd Salze mit Sauerstoffsäuren bildet, wiewohl diese noch nicht zum Gegenstande einer Untersuchung gemacht worden sind.

Schwefelruthenium wird erhalten, wenn man die Lösung des Chlorids durch Schwefelwasserstoff niederschlägt. Der Niederschlag ist $= \overset{\prime\prime\prime}{Ru}$, und hat eine braungelbe Farbe. Er zeichnet sich nach meinen Versuchen vor den Schwefelverbindungen der übrigen Platinmetalle dadurch aus, dass er sich so gut wie augenblicklich in einer Salpetersäure von 1,22 specif. Gewicht mit Entwicklung von Stickoxydgas auflöst, ohne dass sich Schwefel abscheidet, indem eine rothgelbe Lösung von schwefelsaurem Rutheniumoxyd gebildet wird. Durch Erhitzen beim Ausschluss der Luft backt das Salz zusammen, es wird hellgrau und metallisch glänzend, und durch Rösten im schwachen Glühen verwandelt es sich in ein gelbes Pulver von schwefelsaurem Rutheniumoxyd mit einem Ueberschuss an Basis.

Das Ruthenium wird nicht vollständig durch Schwefelwasserstoff gefällt, und die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit hat, wiewohl darin noch überschüssiger Schwefelwasserstoff vorhanden ist, eine schön blaue Farbe, eine Eigenschaft, welche keins von den übrigen Platinmetallen besitzt, obschon mehrere derselben nicht

völlig durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen werden. Die Beschaffenheit der übrig bleibenden blauen Verbindung ist noch nicht untersucht worden. Sie wird auch beim Ausfällen mit Zink erhalten, wiewohl sie zuletzt durch das Zink zersetzt wird. Sie entsteht auch durch Vermischen mit Quecksilbercyanid.

Das Ruthenium war anfänglich leicht mit Iridium zu verwechseln, weil die braune Farbe von den Lösungen der Chloridsalze desselben vollkommen dieselbe wie die des Iridiumsesquichlorürs ist. Aber Claus hat zu zeigen gesucht, dass die Farbe der Lösungen von diesem von einem Rutheniumgehalte herrührt, aber nicht dem Iridiumsalze angehört. Aus einer solchen schwarzbraunen Lösung von Iridiumsesquichlorür wird das Rutheniumoxyd durch eine Lösung von Borax niedergeschlagen, während das Iridiumsalz nicht dadurch zersetzt wird. Eine damit nicht völlig übereinstimmende Erfahrung bei den Iridiumsalzen soll weiter unten angeführt werden. Das Ruthenium-Doppelsalz ist auch in Alkohol löslich, so dass es durch diesen aus dem Iridium-Doppelsalze ausgezogen werden kann. Auf diese Weise glückte es, den Unterschied zwischen beiden darzulegen. Von dem Rhodium ist es leicht durch die dunkelbraune Farbe und durch die Löslichkeit seiner Chlordoppelsalze in Alkohol zu unterscheiden.

Iridium. Oxyde desselben.

Bei den Versuchen, Iridium und Ruthenium mit einander zu vergleichen, entdeckte Claus, wie oben erwähnt wurde, das reine Iridiumsesquichlorür, welches unter den Salzen angeführt werden soll. Als eine Lösung davon mit kaustischem

Kali im geringen Ueberschuss vermischt wurde, entstand kein Niederschlag, wurde aber die alkalische Flüssigkeit verdunstet, so schied sich allmälig ein blaues Oxyd daraus ab, welches eine Verbindung von Iridium mit 2 Atomen Sauerstoff war, aber 4,273 Procent Kali enthielt. Bei der Analyse fand sich ein wenig Sauerstoff mehr darin, als Ïr entspricht, nämlich nach einer Mittelzahl von 3 Analysen 15,5 anstatt 14,0 Proc. Wurde dieses Oxyd dann bis zu + 180° erhitzt und eine Zeitlang in dieser Temperatur erhalten, was eigentlich geschah, um den Wassergehalt daraus zu entfernen, so fanden sich darin nach einer Mittelzahl von 3 Analysen 17,13 Procent Sauerstoff, was auszuweisen scheint, dass sich das Iridiumoxyd in Verbindung mit einer Basis höher oxydiren kann, und dass Ïr, gleichwie Ös, eine Säure bildet, welche sich mit Basen vereinigt, und welche vielleicht in der Verbindung enthalten ist, die auch durch Schmelzen des Iridiums mit Kali und Salpeter erhalten wird, wobei jedoch viel von dem blauen Ïr ungelöst bleibt und die Lösung selbst blau wird. Da Ïr $19\frac{1}{2}$ Procent Sauerstoff enthält, so sieht es wohl aus, als sei der mit Kali in Verbindung getretene Theil von Ïr während der Einwirkung der Hitze in Ïr übergegangen. Claus glaubt, dass das Iridiumoxyd stets blau sei, wenn es frei von Rutheniumoxyd ist.

Platin. Katalytische Kraft desselben.

Döbereiner*) gibt an, dass die katalytische Kraft des Platins, mag sich dieses in Gestalt von

*) Jahrb. für pr. Pharmacie, IX, 233.

sogenanntem Platinmohr, oder von Platinschwamm befinden oder selbst der Rückstand sein, welcher bei der Behandlung des Platinerzes zurückbleibt, bedeutend vergrössert werde, besonders in Rücksicht auf das Vermögen, Sauerstoffgas zu condensiren, wenn man es mit einer schwachen Kalilauge befeuchtet.

Platinoxydul-Ammoniak.

Reiset*) hat angegeben, dass die von ihm entdeckte Platinbase, das Platinamid-Ammoniumoxyd, wenn man sie so lange der trocknen Destillation bei + 100° unterwirft, als noch etwas Flüchtiges davon weggeht, einen porösen, graulichen Körper zurücklässt, welcher so wohl in Wasser als auch in Ammoniak ganz unauflöslich ist, und welcher zusammengesetzt ist aus:

	Atome.	Procente.
Platin . .	1	79,68
Stickstoff .	2	11,43
Wasserstoff	6	3,35
Sauerstoff .	1	6,54

Zufolge der metaleptischen Theorie, nach welcher Reiset seine Erklärungen darstellt, ist er Ammoniumoxyd, worin 1 Aequivalent Wasserstoff durch ein Atom Platin ersetzt worden ist, $= N{}^{Pt}_{H^5} + O$. Nach gewöhnlichen chemischen Ansichten ist er ganz einfach *Platinoxydul-Ammoniak* $= \dot{P}t + NH^3$. Wird er an einem Punkt bis zu + 200° erhitzt, so entzündet er sich und glüht, worauf dann die ganze Masse, ohne weiter erhitzt zu werden, zu verglimmen fortfährt mit einem zischenden Laut und mit Zurücklas-

*) Ann. de Chem. et de Phys. XI, 423.

sung von Platin. Bei der trocknen Destillation zersetzt er sich langsam und mit Entwickelung von Wasser, Stickgas und Ammoniak. Mit Sauerstoffsäuren vereinigt er sich zu schwerlöslichen Salzen, welche beim Erhitzen detoniren, und welche Doppelsalze von Platinoxydul und Ammoniumoxyd zu sein scheinen, die aber nicht weiter untersucht worden sind.

Stickstoffplatin.

Wird das Platinoxydul-Ammoniak in einem kleinen Destillations-Apparate ungefähr bei + 180° erhalten, aber so dass sich die Temperatur *nicht* + 190° nähert, so entwickelt sich Ammoniak und Wasser, während der Stickstoff mit dem Platin verbunden bleibt als Stickstoffplatin *). Von 3 Atomen $\dot{Pt}NH^5$ entwickeln sich 3 Atome Wasser und 2 Aequivalente Ammoniak. Ein Atom NPt^5 bleibt zurück, welches bei + 195° und zuweilen bei + 190° auf ein Mal in Platin und in Stickgas zersetzt wird. Ueber die Beschaffenheit dieses interessanten Products ist nichts angegeben worden. Bei der Analyse desselben wurden 3,7 Procent Stickgas erhalten; nach der Rechnung hätten 3,8 Procent erhalten werden müssen.

Amalgam von Platinoxydul-Amid-Ammonium.

Peyrone **) hat gefunden, dass, wenn man ein Gemenge von Platinamid-Chlorammonium und wenig Wasser auf ein Amalgam von Kalium giesst, sich Chlorammonium in dem Wasser bildet und ein schwarzes Pulver auf dem Quecksilber abscheidet, welches eine Quecksilber-Verbindung ist, worin er, ausser dem Quecksilber, Platin

*) Das. p. 429.

**) Ann. der Ch. und Pharm. LI, 14.

und sehr viel Ammoniak fand. Hier entsteht die Frage, ob das Platinamid mit dem Quecksilber verbunden ist, oder ob sich ausserdem der Paarling in Ammonium verwandelt hat. Der Gegenstand verdient weiter untersucht zu werden.

Salze. Schwefligsaure Salze.

Muspratt*) hat eine Untersuchung über die schwefligsauren Salze mitgetheilt.

Das *Kalisalz* schiesst beim Verdunsten im Exsiccator in grossen Krystallen an, welche Rhombenoctaëder sind, sich leicht in Wasser aber schwer in Alkohol auflösen. Sie schmecken bitter und zerfliessen etwas in der Luft. Das Salz besteht aus $\dot{K}\ddot{S} + 2\dot{H}$, worin der Wassergehalt 18,5 Procent beträgt. Das *zweifach-schwefligsaure* Kali wurde in Krystallen erhalten, als er eine Lösung von dem neutralen Salze mit schwefliger Säure übersättigte und Alkohol auf die Flüssigkeit göss. Es krystallisirt in wohl ausgebildeten rhombischen Prismen, welche 7,46 Procent oder 1 Atom Wasser enthalten. Wasserfrei wurde dieses Salz erhalten, wenn eine warme und concentrirte Lösung von kohlensaurem Kali mit schwefligsaurem Gas übersättigt wurde, wobei es in dem Maasse, als es sich bildete, in harten Körnern anschoss. In der Luft verliert es keine schweflige Säure.

Das *Natronsalz* krystallisirt in grossen geschobenen Prismen, welche 10 Atome oder 58,7 Procent Wasser enthalten, welches in der Luft unter Efflorescenz daraus weggeht, wobei sich aber gleichzeitig auch viel schwefelsaures Natron bildet. Das *zweifach-schwefligsaure Natron* schiesst in undurchsichtigen Krystallen an, deren Form nicht

*) Annal. der Chem. und Pharmac. L, 259.

bestimmt werden konnte. In Wasser ist es ziemlich schwerlöslich, aber unlöslich in Alkohol. Es enthält 8,62 Procent Wasser.

Das *Ammoniumoxydsalz* wird in seideglänzenden, nadelförmigen Krystallen erhalten, vorzüglich wenn man Ammoniakgas in Alkohol auflöst und dann schwefligsaures Gas hineinleitet. Es schiesst dann in seideglänzenden weissen Nadeln an, welche 1 Atom oder 13,4 Procent Wasser enthalten. Es löst sich langsam in Wasser, die Lösung reagirt alkalisch und besitzt einen unangenehmen beissenden Geschmack. Bei der trocknen Destillation gibt es zuerst sein Wasser ab, dann verliert es die Hälfte von seinem Ammoniak, indem sich wasserfreies zweifach-schwefligsaures Ammoniumoxyd sublimirt. Das saure Salz wird auch erhalten, wenn man Ammoniakgas und schwefligsaures Gas zusammen in Aether einleitet. Dabei schlägt es sich in feinen Körnern nieder, welche neutral reagiren und sich sowohl in Alkohol als auch in Wasser leicht auflösen. In der Luft geht die Hälfte von der Säure daraus weg, während sich die andere Hälfte in Schwefelsäure verwandelt. *Er* versuchte die getrockneten Gase in Aether einzuleiten, welcher durch Rectification über kaustische Kalkerde von Wasser befreit worden war, um schwefligsaures Ammoniak darzustellen, aber er bekam zweifach schwefligsaures Ammoniumoxyd, was wohl ausweist, dass der Aether nicht wasserfrei gewesen ist.

Die schweflige Säure gibt mit Erden und mit Metalloxyden unlösliche Salze, die sich aber in Wasser auflösen, welches viele schweflige Säure enthält. Löst man sie darin warm in einer ver-

und sehr viel Ammoniak fand. Hier entsteht die Frage, ob das Platinamid mit dem Quecksilber verbunden ist, oder ob sich ausserdem der Paarling in Ammonium verwandelt hat. Der Gegenstand verdient weiter untersucht zu werden.

Salze. Schwefligsaure Salze.

Muspratt*) hat eine Untersuchung über die schwefligsauren Salze mitgetheilt.

Das *Kalisalz* schiesst beim Verdunsten im Exsiccator in grossen Krystallen an, welche Rhombenoctaëder sind, sich leicht in Wasser aber schwer in Alkohol auflösen. Sie schmecken bitter und zerfliessen etwas in der Luft. Das Salz besteht aus $\dot{K}\dot{\ddot{S}} + 2\dot{H}$, worin der Wassergehalt 18,5 Procent beträgt. Das *zweifach-schwefligsaure* Kali wurde in Krystallen erhalten, als er eine Lösung von dem neutralen Salze mit schwefliger Säure übersättigte und Alkohol auf die Flüssigkeit goss. Es krystallisirt in wohl ausgebildeten rhombischen Prismen, welche 7,46 Procent oder 1 Atom Wasser enthalten. Wasserfrei wurde dieses Salz erhalten, wenn eine warme und concentrirte Lösung von kohlensaurem Kali mit schwefligsaurem Gas übersättigt wurde, wobei es in dem Maasse, als es sich bildete, in harten Körnern anschoss. In der Luft verliert es keine schweflige Säure.

Das *Natronsalz* krystallisirt in grossen geschobenen Prismen, welche 10 Atome oder 58,7 Procent Wasser enthalten, welches in der Luft unter Efflorescenz daraus weggeht, wobei sich aber gleichzeitig auch viel schwefelsaures Natron bildet. Das *zweifach-schwefligsaure Natron* schiesst in undurchsichtigen Krystallen an, deren Form nicht

*) Annal. der Chem. und Pharmac. L, 259.

bestimmt werden konnte. In Wasser ist es ziemlich schwerlöslich, aber unlöslich in Alkohol. Es enthält 8,62 Procent Wasser.

Das *Ammoniumoxydsalz* wird in seideglänzenden, nadelförmigen Krystallen erhalten, vorzüglich wenn man Ammoniakgas in Alkohol auflöst und dann schwefligsaures Gas hineinleitet. Es schiesst dann in seideglänzenden weissen Nadeln an, welche 1 Atom oder 13,4 Procent Wasser enthalten. Es löst sich langsam in Wasser, die Lösung reagirt alkalisch und besitzt einen unangenehmen beissenden Geschmack. Bei der trocknen Destillation gibt es zuerst sein Wasser ab, dann verliert es die Hälfte von seinem Ammoniak, indem sich wasserfreies zweifach-schwefligsaures Ammoniumoxyd sublimirt. Das saure Salz wird auch erhalten, wenn man Ammoniakgas und schwefligsaures Gas zusammen in Aether einleitet. Dabei schlägt es sich in feinen Körnern nieder, welche neutral reagiren und sich sowohl in Alkohol als auch in Wasser leicht auflösen. In der Luft geht die Hälfte von der Säure daraus weg, während sich die andere Hälfte in Schwefelsäure verwandelt. Er versuchte die getrockneten Gase in Aether einzuleiten, welcher durch Rectification über kaustische Kalkerde von Wasser befreit worden war, um schwefligsaures Ammoniak darzustellen, aber er bekam zweifach schwefligsaures Ammoniumoxyd, was wohl ausweist, dass der Aether nicht wasserfrei gewesen ist.

Die schweflige Säure gibt mit Erden und mit Metalloxyden unlösliche Salze, die sich aber in Wasser auflösen, welches viele schweflige Säure enthält. Löst man sie darin warm in einer ver-

und sehr viel Ammoniak fand. Hier entsteht die Frage, ob das Platinamid mit dem Quecksilber verbunden ist, oder ob sich ausserdem der Paarling in Ammonium verwandelt hat. Der Gegenstand verdient weiter untersucht zu werden.

Salze. Schwefligsaure Salze.

Muspratt*) hat eine Untersuchung über die schwefligsauren Salze mitgetheilt.

Das *Kalisalz* schiesst beim Verdunsten im Exsiccator in grossen Krystallen an, welche Rhombenoctaëder sind, sich leicht in Wasser aber schwer in Alkohol auflösen. Sie schmecken bitter und zerfliessen etwas in der Luft. Das Salz besteht aus $\dot{K}\ddot{S} + 2\dot{H}$, worin der Wassergehalt 18,5 Procent beträgt. Das *zweifach-schwefligsaure* Kali wurde in Krystallen erhalten, als er eine Lösung von dem neutralen Salze mit schwefliger Säure übersättigte und Alkohol auf die Flüssigkeit göss. Es krystallisirt in wohl ausgebildeten rhombischen Prismen, welche 7,46 Procent oder 1 Atom Wasser enthalten. Wasserfrei wurde dieses Salz erhalten, wenn eine warme und concentrirte Lösung von kohlensaurem Kali mit schwefligsaurem Gas übersättigt wurde, wobei es in dem Maasse, als es sich bildete, in harten Körnern anschoss. In der Luft verliert es keine schweflige Säure.

Das *Natronsalz* krystallisirt in grossen geschobenen Prismen, welche 10 Atome oder 58,7 Procent Wasser enthalten, welches in der Luft unter Efflorescenz daraus weggeht, [illegible] ber gleichzeitig auch viel schwefel[illegible] det. Das *zweifach-schwefligsa*[illegible] st in undurchsichtigen Kryst[illegible] Form nicht

*) Annal. der Chem. u[illegible] L, 259.

Fremy *) hat mehrere neue Verbindungen dargestellt, welche aus schwefliger Säure und den höheren Oxyden des Stickstoffs unter dem Einflusse von Alkali entstehen.

Mehrere neue Klassen von Salzen mit schwefliger Säure und den höheren Oxyden des Stickstoffs.

Leitet man gleichzeitig schwefligsaures Gas und salpetrigsaures Gas in eine starke Lösung von Kalihydrat, indem man dies letztere Gas aus starker Salpetersäure mit Stärke entwickelt, so bildet sich ein neues Kalisalz, welches auch erhalten werden kann, wenn man schwefligsaures Kali mit salpetrigsaurem Kali vermischt, oder wenn man das *letztere* mit vielem Kali vermischt und schwefligsaures Gas hineinleitet. Die Flüssigkeit wird bald trübe und setzt lange seideglänzende Nadeln ab, welche in einer alkalischen Flüssigkeit wenig oder nicht löslich sind. In wenig Stunden kann man hunderte von Grammen dieses Salzes erhalten. Dieses Salz ist auch in reinem Wasser ziemlich schwer löslich, indem es nicht mehr als 2 Procent von seinem Gewicht auflöst. Es ist neutral. Fremy gibt die Zusammensetzung dieses Salzes $= 4\dot{K} + 7\dddot{S} + NH^2\dddot{S} + 3\dot{H}$ an, und nennt die Säure *Sulfammonsäure*. Weder die Ansicht von der Zusammensetzung, noch der Name dafür sind annehmbar.

Eine weniger unwahrscheinliche, aber vielleicht auch nicht richtige Formel wäre $= (\dot{K}\dddot{S} + N\dot{H}^4\dddot{S}) + 3\dot{K}\dddot{S}^2 + \dot{H}$. Sie ist gleichwie die erstere unrichtig, weil ein schwefelsaures Salz nicht neutral sein kann, in welchem mehrere Atome Schwefelsäure nicht durch einen Körper gesättigt sind,

*) Comptes rend. Sept. 16, 1844.

der ihr die Eigenschaft einer freien Säure nehmen kann.

Das *Ammoniumoxydsalz* wird auf ähnliche Weise erhalten, aber es ist viel leichter in Wasser auflöslich. Vermischt man die Lösung desselben mit löslichen Salzen von Baryt, Strontian, Kalk u. s. w., so schlagen sich deren Verbindungen in Gestalt eines weissen krystallinischen Pulvers nieder. Aber dieselben haben wenig Bestand, indem sie sich bald nachher in freie Schwefelsäure, schwefelsaures Ammoniumoxyd und in das neutrale schwefelsaure Salz der Erde zersetzen.

Fremy gibt den sonderbaren Umstand an, dass man, wenn das Barytsalz genau mit Schwefelsäure zersetzt wird, die neue Säure frei in der Flüssigkeit bekommt, dass diese scharf sauer ist, dass sie durch Sättigung mit Basen dieselben Salze wieder gibt, und dass sie sich so gut wie sogleich in Schwefelsäure und in schwefelsaures Ammoniak zersetzt. Hat die von ihm aufgestellte Formel darin einen Fehler, dass sie 1 Aequivalent Wasserstoff zu wenig ausweist, so kann das Kalisalz $= (\dot{K}\ddot{S} + \bar{N}\bar{H}^3\dddot{S}) + 3\dot{K}\ddot{S}^2 + 3\dot{\bar{H}}$ sein, und es gehört dann offenbar in dieselbe Klasse von Salzen, welche Jacquelain (Jahresb. 1845, S. 196) entdeckt hat, und dann beruht die Verbindung auf der Gegenwart von schwefelsaurem Ammoniak und ihre Zersetzung auf dem Umstande, dass dieses Salz in schwefelsaures Ammoniumoxyd übergeht, eine Veränderung, welche diese Salze stets erleiden, wenn man sie kocht.

Werden diese Salze einige Stunden lang mit Wasser übergossen stehen gelassen, so erleiden

sie eine Zersetzung, welche darin besteht, dass die Flüssigkeit durch ein Bisulfat sauer wird, und dass ein anderes Salz gebildet wird, welches, wenn die Basis Kali ist, sich zwischen $+55^0$ und 70^0 auflöst, aber beim Erkalten in schönen Krystall-Lamellen anschiesst. Für dieses Salz gibt er die Formel $3\dot{K} + 5\dddot{S} + \overline{N}\overline{H}^2\ddot{S}$, und nennt die Säure darin *Sulfamidsäure*. Das Salz ist schwerlöslich im kaltem Wasser, so dass dieses nur 1,66 Procent davon auflöst, in welcher Lösung es durch Kochen zersetzt wird. Es ist wasserfrei und luftbeständig.

Das Ammoniumoxydsalz dieser neuen Art wird auf ähnliche Weise bereitet, und es ist so leicht löslich, dass es schwierig krystallisirt erhalten wird.

Es ist klar, dass die Formel für diese Salze, nach der vorhin angeführten Voraussetzung von 1 Aequivalent Wasserstoff zu wenig, $= (\dot{R}\dddot{S} + \overline{N}\overline{H}^3\ddot{S}) + 2\dot{R}\dddot{S}$ werden kann, in welchem Falle das erste Glied in dieser Formel für das Ammoniumsalz Rose's Parasulfat-Ammon $\dot{\overline{N}}\overline{H}^4\dddot{S} + \overline{N}\overline{N}^3\dddot{S}^2$, wäre. Aber in dieser Formel ist 1 Aequivalent Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff mehr enthalten, als in der von Fremy. Dies kann jetzt nicht geprüft werden, weil er die Einzelheiten seiner Analysen noch nicht mitgetheilt hat. Auf jeden Fall will es scheinen, als hätten wir hier, anstatt zwei neue Klassen von Säuren, zwei neue Arten von Doppelsalzen.

In einer späteren Mittheilung *) gibt er an, dass wenn man schwefligsaures Gas in eine vorher

---

*) Comptes rend. Okt. 21. 1844.

alkalisch gemachte Lösung von salpetrigsaurem Kali einleitet, die Flüssigkeit gelatinös wird und ein weisses Salz absetzt, welches wie zweifachtalgsaures Kali aussieht, und welches eine andere Natur hat, wie die vorhergehenden.

Offenbar ist dies dieselbe Methode, welche als eins von den Bereitungsverfahren für die erste Art der vorhin angeführten Salze angegeben worden ist, ohne dass etwas angeführt wird, wodurch man das eine oder das andere Salz erhält.

Das erhaltene Salz enthält Kali, verbunden mit einer neuen Säure, welche er *Acide sulfonitreux* nennt, und welche nicht von den Basen abgeschieden werden kann, ohne sich sogleich zu zersetzen. Das Salz besteht aus $3\dot{K} + 2\dddot{S} + 2\ddot{S} + \ddot{\bar{N}} + 2\dot{\bar{H}}$, was zu $2\dot{K}\dddot{S} + \dot{K}\ddot{S}^2\ddot{\bar{N}} + 2\dot{\bar{H}}$ zusammengepaart werden kann. Es wäre also ein Doppelsalz von schwefelsaurem Kali mit dem Kalisalze von einer gepaarten schwefligen Säure, worin salpetrige Säure der Paarling ist, gleichwie das Stickoxyd in den von **Pelouze** entdeckten Salzen, in welchen Stickoxyd der Paarling ist. Aber offenbar kann die Formel auch $= \dot{K}\ddot{\bar{S}}^2 + \dot{K}\ddot{S}^2 + \dot{K}\ddot{\bar{N}} + 2\dot{\bar{H}}$ oder $2\dot{K}\ddddot{S}^2 + \dot{K}\ddot{\bar{N}} + 2\dot{\bar{H}}$ werden.

Wird die Lösung dieses Salzes in Wasser mit mehr Kali versetzt und schwefligsaures Gas hineingeleitet, so schiesst daraus ein anderes Salz in breiten rhomboidalen Tafeln an, welches einen scharfen alkalischen Geschmack hat. Es ist löslich in Wasser und wird nicht durch hinzugefügte Schwefelsäure oder Salzsäure zersetzt. Die Säure in diesem Salze nennt er *Acide sulfonitrique*. Die Zusammensetzung dieses Salzes stellt

Fremy auf zweierlei Weise auf: $4\dot{K} + 7\ddot{S} + \ddot{S}NH^2$ oder $4\dot{K} + 2\ddot{S} + 6\dot{S} + \ddot{N} + 2\dot{H}$.

Leitet man schwefligsaures Gas in eine alkalische Auflösung dieses Salzes, so geht es in das zuerst angeführte Salz über, welches Fremy sulfammonsaures Kali nennt.

Diese Angaben gehören zu denen, welche gewöhnlich vorläufig der französischen Academie der Wissenschaften mitgetheilt werden. Wenn in Zukunft die ausführliche Abhandlung herauskommt, so wird sie zu ihrer sichereren Beurtheilung Veranlassung geben.

Wirkung der Salpetersäure auf Chlor- und Jod-Verbindungen.

Schlesinger*) hat die Wirkung der Salpetersäure auf einige Chlor- und Jod-Verbindungen untersucht.

Quecksilberchlorür. Wenn das specif. Gewicht der Salpetersäure nicht 1,30 übersteigt, so wirkt sie wenig auf das Chlorür ein, selbst im Sieden. Wendet man aber eine rauchende Säure von 1,46 an, und erhitzt man das Gemische, so oxydirt sich das eine Quecksilberatom darin mit Entwickelung von Stickoxyd, indem das Chlorür gelb wird. Nachdem aber alle Wirkung aufgehört hat, hat sowohl die Säure als auch das Ungelöste alle Farbe verloren, und an der Stelle des Chlorürs hat sich ein federähnlich krystallisirter Körper gebildet, welcher Quecksilberchlorid ist, während die Flüssigkeit Chlorid und salpetersaures Quecksilberoxyd aufgelöst enthält, welche nach der Verdunstung gemengt zurückbleiben.

Die Zusammensetzung des *Quecksilberchlorids* wird nicht im Mindesten von der Salpetersäure

*) Buchn. Rep. Z. R. XXXV, 74.

verändert, wie concentrirt und in welcher Temperatur man auch letztere anwenden mag.

Quecksilberjodür verändert sich schon durch eine Säure, welche 1,30 specif. Gewicht hat, wenn man sie damit kocht, indem es sich zuletzt in rothes Jodid verwandelt, von dem beim Erkalten der warmen Säure noch mehr anschiesst. Wird darauf die saure Flüssigkeit langsam verdunstet, so gibt sie kleine, farblose, tafelförmige Krystalle, welche nach Schlesinger's Analyse aus $\text{H̶g}\ddot{\ddot{\bar{N}}}$ + $2\text{H̶g}\text{I̶}$ bestehen. Dieses Salz wird durch Wasser zersetzt, welches das salpetersaure Quecksilbersalz daraus auszieht, wodurch das Ungelöste roth wird. Es kann auf mehrfache Weise direct zusammengesetzt und dadurch in grösserer Menge dargestellt werden.

Liebig hat früher eine Verbindung von diesen Salzen beschrieben, die aber roth gefärbt war.

Quecksilberjodid wird in der Kälte wenig von einer Salpetersäure angegriffen, deren specif. Gewicht = 1,30 ist, aber im Sieden wird Quecksilber oxydirt, während sich Jod sublimirt. Man erhält eine granatrothe Lösung in der Säure, welche beim Erkalten das Salz in rothen Schuppen absetzt. Das Quecksilberjodid ist in der Salpetersäure von 1,3 so auflöslich, dass die Säure bei + 50° bis + 60° mehr als die Hälfte ihres Gewichts auflöst. Kocht man eine verdünnte Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit Quecksilberjodid, so erhält man eine blassgelbe Lösung, welche soviel Jodid enthält, dass sie sich beim Erkalten mit rothen Krystallschuppen davon anfüllt. Die abgegossene Flüssigkeit kann

zu diesem Zweck so oft, als man will, angewandt werden.

Salpetersäure wirkt kalt wenig auf das Jodid; kocht man sie aber damit, so entwickelt und sublimirt sich sehr viel Jod, das Jodid wird anfangs chocoladebraun und es verwandelt sich dann in ein voluminöses, weisses, in Wasser unlösliches Pulver. Die Salpetersäure enthält dann salpetersaures Quecksilberoxyd, aber kein Jod aufgelöst. Schlesinger bestimmte den Gehalt von Quecksilber in diesem weissen Pulver und bekam 34,89 bis 36,30 Procent, wonach er es als HgI^5 betrachtet. Aber es scheint jodsaures Quecksilberoxyd sein zu müssen, welches 36,16 Procent Quecksilber enthält. Er gibt jedoch an, was nicht wohl damit übereinstimmt, dass es beim Erhitzen in einem Kolben zuerst Jod und darauf sublimirtes Jodid gibt.

Silberchlorid wird von Salpetersäure eben so wenig angegriffen, wie das Quecksilberchlorid.

Silberjodid verwandelt sich durch Kochen mit rauchender Salpetersäure in jodsaures Silberoxyd, während ein Theil davon sich zersetzt in Jod, welches sich sublimirt, und in Silberoxyd, welches sich in der Säure auflöst. Das jodsaure Salz gibt beim Erhitzen Sauerstoffgas und schmilzt zu einem granatrothen Liquidum, welches gelb erstarrt und Jodsilber ist.

Chlorblei wird im Sieden zersetzt und aus der erkaltenden Flüssigkeit setzt sich salpetersaures Bleioxyd ab.

Jodblei wird augenblicklich durch eine Säure von 1,30 specif. Gewicht in Jod und in salpetersaures Bleioxyd zersetzt.

Kupferchlorür, *Kupferchlorid* und Kupferjodür werden zersetzt und geben salpetersaures Kupferoxyd.

Wismuthchlorid und *Zinkchlorid* verhalten sich eben so.

Antimonchlorid gibt mit Salpetersäure Antimonsäure.

Zinnchlorür verwandelt sich dadurch in $\dot{S}n\beta$. Die erste Einwirkung theilt das Chlorür in $Sn\,Cl^2$ und in $\ddot{S}n\ddot{N}^2$, aber nachher geht das Chlor weg.

Manganchlorür löst sich mit hellgelber Farbe in der Säure auf, aber die Lösung wird bald darauf tief braun und undurchsichtig. Dann enthält sie $Mn\,Cl^5$ und $\ddot{M}n\ddot{N}^5$, welches durch Kochen zerstört wird mit Zurücklassung von $\ddot{M}n\ddot{N}$ in der Auflösung.

Chlorbarium scheidet, wenn man eine in der Wärme concentrirte Lösung davon mit starker Salpetersäure vermischt, salpetersaure Baryterde in Körnern ab, während Salzsäure in der Flüssigkeit frei wird.

Chlorstrontium, *Jodbarium* und die Verbindungen der alkalischen Metalle mit Chlor, Brom und Jod können mit Salpetersäure in salpetersaure Salze verwandelt werden.

Zinnsaure Salze.

In Betreff der zinnsauren Salze verweise ich auf Fremy's, S. 172 angeführte Untersuchungen über die Zinnoxyde.

Bleisaure Salze.

Fremy *) hat die Verbindung des Bleisuperoxyds mit kaustischem Kali studirt, worüber schon einige Worte im vorhergehenden Jahresberichte,

*) Ann. de Ch. et de Phys. XII, 490.

S. 137, angeführt worden sind. Er hat diesem Superoxyd den Namen *Bleisäure* gegeben.

Wird Bleisuperoxyd mit einer höchst concentrirten Lösung von Kalihydrat in einem silbernen Gefässe gekocht, so löst sich das Superoxyd ganz auf. Man vermischt dann die mit dem Superoxyd gesättigte Lösung mit sehr wenig Wasser und lässt sie im Exsiccator verdunsten, wobei das bleisaure Kali in farblosen, durchsichtigen, rhomboëdrischen Krystallen anschiesst. Es zerfliesst in der Luft. Seine Lösung in Wasser wird beim *Verdünnen* zersetzt, indem sie braun und trübe wird und Superoxyd absetzt. In kalihaltigem Wasser ist es ohne Zersetzung auflöslich. Es besteht aus $\dot{K}\ddot{P}b + 3\dot{H}$. Der Wassergehalt beträgt 14,7 Procent.

Das *Natronsalz* wird auf ähnliche Weise erhalten und ist weniger leicht löslich, als das Kalisalz.

Die Lösungen dieser Salze fällen aus Erd- und Metalloxydsalzen entsprechende Verbindungen.

Fremy löste gewöhnliches Bleioxyd bis zur Sättigung in kaustischem Kali auf und vermischte diese Auflösung mit einer Lösung von bleisaurem Kali, wodurch ein reichlicher gelber Niederschlag entstand. Dieser Niederschlag gab nach dem Auswaschen und Abscheiden beim gelinden Erhitzen Wasser ab und wurde schön roth wie Mennige.

Antimonsaure Salze.

Fremy *) hat auch einige Untersuchungen über die Verbindungen der Antimonsäure mit Alkalien ausgeführt, wozu auch seine im Jahresberichte 1845, S. 184, angeführte Methode gehört,

*) Ann. de Ch. et de Phys. XII, 499.

das antimonsaure Kali als Fällungsmittel für Natron anzuwenden. Die Angaben über die Sättigungscapacität der Antimonsäure, welche daselbst angeführt wurden, sind seitdem verändert worden, und sind nun nach den Formeln: $\dot{R}^2\ddot{\bar{S}}b$, $\dot{R}\ddot{\bar{S}}b$ und $\dot{R}\ddot{\bar{S}}b^2$. Er scheint die verschiedenen isomerischen Modificationen der Antimonsäure, welche ich beschrieben habe, bemerkt zu haben, aber ohne bei den Angaben darauf aufmerksam zu machen.

Er gibt an, dass wenn das Salz, welches beim Verpuffen von Antimon mit Salpeter zurückbleibt, mit lauwarmem Wasser gut ausgewaschen wird, oder auch wenn man Antimonsäure bei einem guten Feuer mit Kalihydrat schmilzt, bis eine davon herausgenommene Probe in Wasser ohne Rückstand auflöslich ist, und dieses Salz nach dem Erkalten in Wasser aufgelöst und im Exsiccator verdunstet wird, daraus Krystalle von einem Kalisalze anschiessen, welche in der Luft zerfliessen. Dieses Salz besteht nach seiner damit angestellten Analyse aus $\dot{K}^2\ddot{\bar{S}}b$. Es ist in siedendem Wasser löslich; wird aber diese Lösung verdunstet, so setzt sich das bekannte gummiähnliche Salz aus der alkalischen Flüssigkeit ab, indem es darin unauflöslich ist, wenn das Alkali eine gewisse Concentration erreicht hat. Das gummiähnliche Salz ist $= \dot{K}\ddot{\bar{S}}b$. Er nennt es *Antimoniate gommeux*. Werden diese Krystalle von $\dot{K}^2\ddot{\bar{S}}b$ mit kaltem Wasser behandelt, so zersetzen sie sich, indem Kali aufgelöst wird und am Ende zurückbleibt, was er *Antimoniate grénu* nennt. Das Wegwaschen des freien Kali's muss mit kleineren Portionen Wasser nach einander

geschehen, indem sich das Ungelöste nachher in reinem Wasser auflöst.

Es besteht nach seiner Analyse aus $\dot{K}\ddot{\overline{Sb}} + 7\dot{H}$, worin der Wassergehalt 21,8 Procent beträgt.

Diese beiden Salze, das gummiähnliche und das körnige haben eine gleiche Zusammensetzung, aber sie sind bestimmt verschiedene isomerische Modificationen. Die Auflösung des gummiähnlichen Salzes fällt nicht eine Lösung von Kochsalz, was dagegen augenblicklich durch eine Auflösung von dem körnigen geschieht, in so fern dieses gehörig durch Auswaschen von freiem Kali befreit worden war, indem dieses stets hinderlich wirkt.

Nach meiner Erfahrung bringt jedoch das gummiähnliche Salz nach einigen wenigen Stunden die Abscheidung des Natronsalzes in kleinen Krystallen hervor, weil das Natron eine bestimmte Neigung hat, aus der gummiähnlichen Modification in die krystallisirende überzugehen. Selbst das gummiähnliche Kalisalz bekleidet sich nach meinen Versuchen beim Verdunsten mit einer Haut, welche Krystalle von der körnigen Modification enthält, und es ist noch nicht versucht worden, ob es nicht ganz in diese übergeht, wenn man eine concentrirte Lösung davon lange Zeit sich selbst überlässt. Da alle die antimonsauren Metallsalze, welche das Verglimmungs-Phänomen darbieten, durch Fällung mit dem gummiähnlichen Salze hervorgebracht gewesen sind, so ist es klar, dass das Feuer-Phänomen von dem Uebergange in dieselbe Modification verursacht wird, welche die Antimonsäure in dem körnigen Kalisalze besitzt.

das antimonsaure Kali als Fällungsmittel für Natron anzuwenden. Die Angaben über die Sättigungscapacität der Antimonsäure, welche daselbst angeführt wurden, sind seitdem verändert worden, und sind nun nach den Formeln: $\dot{K}^2\ddot{S}b$, $\dot{K}\ddot{S}b$ und $\dot{K}\ddot{S}b^2$. Er scheint die verschiedenen isomerischen Modificationen der Antimonsäure, welche ich beschrieben habe, bemerkt zu haben, aber ohne bei den Angaben darauf aufmerksam zu machen.

Er gibt an, dass wenn das Salz, welches beim Verpuffen von Antimon mit Salpeter zurückbleibt, mit lauwarmem Wasser gut ausgewaschen wird, oder auch wenn man Antimonsäure bei einem guten Feuer mit Kalihydrat schmilzt, bis eine davon herausgenommene Probe in Wasser ohne Rückstand auflöslich ist, und dieses Salz nach dem Erkalten in Wasser aufgelöst und im Exsiccator verdunstet wird, daraus Krystalle von einem Kalisalze anschiessen, welche in der Luft zerfliessen. Dieses Salz besteht nach seiner damit angestellten Analyse aus $\dot{K}^2\ddot{S}b$. Es ist in siedendem Wasser löslich; wird aber diese Lösung verdunstet, so setzt sich das bekannte gummiähnliche Salz aus der alkalischen Flüssigkeit ab, indem es darin unauflöslich ist, wenn das Alkali eine gewisse Concentration erreicht hat. Das gummiähnliche Salz ist = $\dot{K}\ddot{S}b$. Er nennt es *Antimoniate gommeux*. Werde[illegible]ese Krystalle von $\dot{K}^2\ddot{S}b$ mit kaltem Was[illegible]elt, so zersetzen sie sich, indem [illegible] wird und am Ende zurückbleibt, [illegible]moniate grenu nennt. Das Wegw[illegible]freien Kali's muss mit kleineren Por[illegible]sser nach

geschehen, indem sich das Ungelöste nachher in reinem Wasser auflöst.

Es besteht nach seiner Analyse aus $K\ddot{S}b + 7\dot{H}$, worin der Wassergehalt 21,8 Procent beträgt.

Diese beiden Salze, das gummiähnliche und das körnige haben eine gleiche Zusammensetzung, aber sie sind bestimmt verschiedene isomerische Modificationen. Die Auflösung des gummiähnlichen Salzes fällt nicht eine Lösung von Kochsalz, was dagegen augenblicklich durch eine Auf*lösung* von dem körnigen geschieht, in so fern dieses gehörig durch Auswaschen von freiem Kali befreit worden war, indem dieses stets hinderlich wirkt.

Nach meiner Erfahrung bringt jedoch das gummiähnliche Salz nach einigen wenigen Stunden die Abscheidung des Natronsalzes in kleinen Krystallen hervor, weil das Natron eine bestimmte Neigung hat, aus der gummiähnlichen Modification in die krystallisirende überzugehen. Selbst das gummiähnliche Kalisalz bekleidet sich nach meinen Versuchen beim Verdunsten mit einer Haut, welche Krystalle von der körnigen Modification enthält, und es ist noch nicht versucht worden, ob es nicht ganz in diese übergeht, wenn [illegible] eine concentrirte Lösung davon lange Zeit [illegible]selbst überlässt. Da alle die antimonsauren Metallsalze, welche das Verglimmungs-Phänomen darbieten, durch Fällung mit dem gummiähnlichen Salze hervorgebracht gew[illegible]d, so ist es klar, dass das Feuer-Phä[illegible]em Uebergange in dieselbe Modi[illegible]t wird, welch[illegible] die Antimons[illegible]e bes[illegible]

Das körnige Natronsalz besteht nach Fremy's Analyse aus $\dot{\mathrm{Na}}\ddot{\mathrm{Sb}} + \dot{\mathrm{H}}$. Der Wassergehalt beträgt 23,9 Procent. Dieses Salz ist fast ganz unauflöslich in kaltem und wenig oder nicht löslich in warmem Wasser. Aus diesem Grunde empfiehlt Fremy das körnige Kalisalz als ein vortreffliches Reagens auf Natronsalze, welches jedoch sehr vielen Einschränkungen unterworfen ist (Vergl. Jahresb. 1845, S. 184).

Osmigsaure Salze.

Osmigsaures Kali wird nach Fremy *) erhalten, wenn man Osmiumsäure mit Kalihydrat sättigt und einige Tropfen Alkohol hinzumischt, wodurch sich die Flüssigkeit stark erhitzt, einen Stich ins Rosenrothe annimmt, den Geruch nach Aldehyd entwickelt und dann osmigsaures Kali in kleinen körnigen Krystallen abscheidet. Man erhält es auch, wenn man Osmiumoxyd in einer Lösung von osmiumsaurem Kali auflöst, welche überschüssiges Kali enthält, oder wenn man eine Lösung von dem osmiumsauren Kali mit einer Lösung von salpetrigsaurem Kali vermischt, in welchem Falle sich die salpetrige Säure auf Kosten der Osmiumsäure oxydirt, wodurch aber die osmige Säure langsam gebildet wird und das Salz allmälig in Octaëdern, welche zuweilen gross werden, anschiesst.

Ich muss hier im Vorbeigehen erwähnen, dass dieses Salz schon 1829 von Arfvedson dargestellt wurde, welcher mir damals eine kleine Probe ziemlich schöner octaëdrischer Krystalle mittheilte, die ich noch besitze mit der Bezeichnung, dass sie eine Verbindung von Kali mit Osmiumoxyd

*) Ann. de Ch. et de Phys. XII, 516.

seien. Aber Arfvedson hat sie niemals beschrieben, und es wird also dadurch Fremy's Verdienst der Entdeckung nicht aufgehoben. Auch Claus hat bei seinen Versuchen über das Ruthenium dieses Salz erhalten und mit demselben Resultat, wie Fremy, analysirt. Der letztere beschreibt es als rosenfarbig. Die Proben, welche ich von Arfvedson und von Claus erhalten habe, sind braun, vermuthlich in Folge des langen Einflusses der Luft. Es besteht aus $\dot{K}\ddot{O}s + 2\dot{H}$. Der Wassergehalt beträgt 0,95 Procent, nach Fremy's und Claus übereinstimmenden Analysen.

Das Salz verändert sich nicht in trockner Luft, aber in feuchter Luft entwickelt es Osmiumsäure, indem Osmiumoxyd abgeschieden wird. Dieselbe Veränderung erleidet es in reinem Wasser, langsam in der Kälte, aber sogleich beim Kochen, wobei sich dann osmiumsaures Kali in der Flüssigkeit bildet. Beim Erhitzen in der Luft verliert es zuerst Wasser, darauf oxydirt es sich höher und verwandelt sich dadurch in osmiumsaures Kali, wobei aber stets ein wenig von der Säure weggeht, und das Ganze sich nicht völlig oxydiren lässt. In einer sauerstoffgasfreien Luft, z. B. in Stickgas, erleidet es beim Glühen, nachdem das Wasser daraus weggegangen ist, keine weitere Veränderung mehr. Beim Erhitzen in Kohlensäuregas bilden sich kohlensaures Kali, Osmiumoxyd und Osmiumsäure, und in Wasserstoffgas metallisches Osmium und Kalihydrat. Es wird durch Säuren zersetzt. Schwefelsäure scheidet Osmiumoxydhydrat $= \dot{O}s\dot{H}$, was Fremy analysirte, und Osmiumsäure daraus ab, während schwefelsaures

Kali gebildet wird. Salpetersäure oxydirt die osmige Säure in Osmiumsäure. Salzsäure entwickelt Osmiumsäure und scheidet Kalium-Osmiumchlorid ab. Schwefelwasserstoff schlägt daraus $\ddot{O}$s vollkommen nieder.

Osmigsaures Natron wird auf ähnliche Weise wie das Kalisalz erhalten. Es zersetzt sich nicht durch Wasser, ist aber darin leicht auflöslich mit Rosafarbe. Es wird durch Alkohol niedergeschlagen und ist unlöslich in Aether.

Durch doppelte Zersetzung werden die osmigsauren Salze von Baryt, Strontian, Kalk u. s. w. erhalten. Sie zersetzen sich leicht bei der Aufbewahrung, indem Osmiumsäure davon abdunstet.

Salze von der sogenannten Reiset'schen Platinbase.

Ich führte in den Jahresberichten 1840 und 1841 einige vorläufig mitgetheilte Angaben von Reiset über eine basische Verbindung von Platin, Sauerstoff und Ammoniak an, welche alle Eigenschaften eines Alkali's besitzt, stärker als Ammoniak. Reiset hat nachher die Bekanntmachung seiner Versuche verzögert bis zum vergangenen Sommer *). Ich werde aus seiner Abhandlung das Hauptsächlichste mittheilen, was er über diese Basis ausgemittelt hat.

Sie wird abgeschieden erhalten, wenn man ihr schwefelsaures Salz in Wasser auflöst und die Lösung genau mit Barytwasser ausfällt, worauf die Flüssigkeit filtrirt und im Exsiccator verdunstet wird, damit sie keine Kohlensäure anziehen kann, zuletzt aber im luftleeren Raume, wobei sie dann zu einer Masse von Krystallnadeln

*) Ann. de Ch. et de Phys. XI, 417.

erstarrt, welche beim völligen Trocknen undurchsichtig werden.

Sie schmeckt kaustisch alkalisch, zerfliesst in der Luft und zieht darin rasch Kohlensäure an. Die Krystalle geben, wenn man sie einer Temperatur von + 110° aussetzt, 1 Aequivalent Ammoniak und 1 Atom Wasser ab, welche zusammen 17,44 Procent ausmachen; sie enthalten 1 Atom Krystallwasser.

Chlorür von der Reiset'schen Basis. Es wird erhalten, wenn man auf trocknem Wege bereitetes Platinchlorür mit Ammoniak kocht, welches von Zeit zu Zeit ersetzt wird, bis sich das Chlorür nach einigen Stunden aufgelöst hat. Die Lösung wird filtrirt, wenn sie trübe ist, und dann verdunstet, wobei sie gelbliche Krystalle gibt, welche zuweilen mehrere Centimeter lang erhalten werden können, welche aber, da sie klein sind, fast ganz weiss erscheinen. Diese Krystalle enthalten 5,07 Procent oder 1 Atom Krystallwasser, welches sie zwischen + 110° und + 120° verlieren, aber in der Luft bei gewöhnlicher Temperatur mit bewunderungswürdiger Schnelligkeit wieder aufnehmen. Grössere Krystalle behalten dabei ihre Form, aber sie zerspringen, wenn sie dann erkalten, mit einer Gewalt, dass Theile davon umhergeworfen werden. Bei + 250° wird das Salz schön gelb, indem es ein wenig Ammoniak verliert. Bei + 300° wird es vollständig zersetzt in Stickgas, Salzsäuregas, Salmiak und metallisches Platin. Das wasserfreie Salz löst sich bei + 16°,5 in 4 Theilen Wasser, und es ist in siedendem Wasser noch viel leichter löslich. Durch Alkohol und Aether wird es aus seiner

Lösung in Wasser als ein weisses krystallinisches Pulver niedergeschlagen. In der Kälte entwickelt es mit kaustischen Alkalien kein Ammoniak, und im Sieden kaum eine Spur davon.

Die Sauerstoffsalze von dieser Basis werden erhalten, wenn man die Lösung dieses Salzes genau mit einem Silbersalz zersetzt, wobei sich dann Chlorsilber niederschlägt.

Aber andere Haloidsalze von dieser Basis werden gebildet, wenn man die Auflösung des schwefelsauren Salzes genau mit einer Lösung von der Barium-Verbindung des Salzbilders zersetzt. Geschieht die Vermischung warm und wird dann noch warm filtrirt, so schiesst oft das neue Salz beim Erkalten an.

Das *Bromür* wird aus dem schwefelsaurem Salze und Brombarium erhalten. Es krystallisirt in Würfeln, und seine Lösung in Wasser wird nicht durch Kochen zersetzt.

Das *Jodür* wird auf ähnliche Weise, wie das vorhergehende erhalten. Es krystallisirt in perlmutterglänzenden Schuppen, welche wasserfrei sind. Wird die Lösung dieses Salzes gekocht, so entwickelt sich Ammoniak, indem sich ein in Wasser wenig auflösliches, pomeranzengelbes Pulver absetzt. Dieses Pulver besteht aus 1 Atom Platinjodür und 1 Aequivalent Ammoniak. Es löst sich leicht in Ammoniak und bringt damit wieder das zersetzte Salz hervor.

Das *Cyanür* konnte nicht hervorgebracht werden. Sättigt man die in Wasser aufgelöste Basis mit Cyanwasserstoffsäure, so bleibt Cyanammonium in der Flüssigkeit, während sich Platincyanür-Ammoniak in Gestalt eines weissen Pulvers

niederschlägt. Dieses löst sich zwar in Ammoniak im Sieden auf, aber es schiesst daraus mit unveränderter Zusammensetzung wieder an.

Das *schwefelsaure Salz* wird erhalten, wenn man die Auflösung des Chlorürs in der Wärme genau mit einer im Sieden gesättigten Lösung von schwefelsaurem Silberoxyd zersetzt und noch warm filtrirt. Das Salz schiesst dann theils in kleinen wasserfreien Körnern an, welche vielen Glanz besitzen und welche sich nicht in einer Temperatur von + 130° verändern, und theils in Krystallschuppen, welche 1 Atom Krystallwasser enthalten, was sie äusserst leicht verlieren, wodurch sie dann undurchsichtig werden. 1 Theil Salz löst sich bei + 16°,5 in 32 Theilen Wasser und in viel weniger siedendem.

Das *salpetersaure Salz* schiesst leicht in weissen durchsichtigen Nadeln an. Nach dem Trocknen in der Luft kann es dann bis zu + 200° erhitzt werden, ohne dass es sein Gewicht verändert. In höherer Temperatur brennt es mit Verpuffung ab.

Das kohlensaure Salz wird in zwei Sättigungsgraden erhalten. Das *Zweifach-kohlensaure* wird gebildet, wenn man Kohlensäuregas in die Auflösung der Basis bis zur völligen Sättigung einleitet, wobei sich ein Theil des Salzes in Gestalt eines weissen Krystallmehls, welches wasserfrei ist, niederschlägt. Ein anderer Theil bleibt in der Auflösung zurück. Wird die Auflösung gekocht, so geht Kohlensäure weg und in der Lösung bleibt das *Sesquicarbonat* zurück, welches durch Verdunsten in Gestalt einer weissen Salzmasse erhalten werden kann. Das *neutrale kohlensaure*

Salz wird erhalten, wenn man die Lösung der Base in offener Luft stehen lässt, wo sie dann langsam Kohlensäure anzieht, aber es ist nicht genauer beschrieben worden.

Bekanntlich behält Chlorammonium, selbst wenn es mit organischen Stoffen, wie z. B. in den salzsauren Pflanzenbasen, gepaart ist, die Eigenschaft, mit Platinchlorid ein schwerlösliches Doppelsalz zu bilden. Diese Eigenschaft hat das Chlorammonium auch in der Reiset'schen Basis behalten. Wird eine Lösung von Platinchlorid in die des Chlorürs der Base getropft, so erhält man einen reichlichen olivengrünen Niederschlag, Tropft man umgekehrt diese Chlorürlösung in die von Platinchlorid, so dass die letzte im Ueberschuss bleibt, so schlägt sich ein rothes krystallinisches Pulver nieder, welches auch erhalten wird, wenn man grünes Platinchlorid-Ammoniak mit einer Lösung von Platinchlorid kocht, in welcher es sich dann auflöst, aber beim Erkalten als diese rothe Verbindung in Gestalt kleiner glänzender Krystalle wieder absetzt. Die darüber stehende Flüssigheit ist roth und scheint die von Magnus entdeckte Verbindung von Chlorür und Chlorid zu enthalten, welche vielleicht das Sesquichlorür des Platins ist.

Bezeichnen wir mit Rs als Symbol die Reiset'sche Verbindung von Ammonium mit Platinamid, so besteht der olivengrüne Niederschlag aus $2RsCl + PtCl^2$, und der rothe aus $RsCl + PtCl^2$.

Platinchlorür-Ammoniak kann in zwei isomerischen Zuständen erhalten werden, von denen der eine grün und unlöslich, und der andere gelb

und löslich ist und krystallisirt erhalten werden kann. Reiset hat gezeigt, dass sich die grüne Verbindung, wenn man sie mit einer Lösung von salpetersaurem oder schwefelsaurem Ammoniumoxyd oder von Salmiak anhaltend kocht, allmälig auflöst und beim Erkalten in Gestalt von schönen gelben Schuppen wieder abscheidet. In dieser Modification löst sie sich leicht in kaustischem Ammoniak und verwandelt sich dadurch in Rs€l, woraus man erkennt, dass die Hervorbringung des Salzes aus dem grünen Chlorür-Ammoniak durch Kochen mit Ammoniak auf der Verwandlung aus der grünen Modification in die gelbe beruht. Ich erinnere daran, dass bei dem Palladiumchlorür-Ammoniak ein ähnlicher Uebergang schon früher bekannt geworden ist.

Sowohl das gelbe Platinchlorür-Ammoniak, als auch das oben angeführte gelbe Platinjodür-Ammoniak wechseln, wenn man sie mit Silberoxydsalzen bis zur Vereinigung des Silbers mit Chlor oder mit Jod behandelt, die Base mit der Säure, und es schlagen sich beim Erkalten Verbindungen von dem Platinoxydulsalz der Säuren mit Ammoniak in der gelben Modification nieder. Diese Salze röthen Lackmuspapier.

Schwefelsaures Platinoxydul-Ammoniak schlägt sich beim Erkalten in Gestalt eines weissen Krystallmehls nieder, welches 1 Atom Wasser enthält, was nicht bei $+ 120^{0}$ daraus weggeht, und welches daraus erst in höherer Temperatur entfernt werden kann, in welcher sich das Salz zersetzt.

Salpetersaures Platinoxydul-Ammoniak ist leichter löslich und gibt beim Verdunsten im luft-

leeren Raume eine weisse krystallinische Salzkruste, die wasserfrei ist, und welche beim Erhitzen mit Heftigkeit zersetzt wird, eine Vegetation von zertheiltem Platin zurücklassend. Salzsäure oder lösliche Chlorüre schlagen aus den Lösungen dieser beiden Verbindungen, selbst wenn sie sehr verdünnt worden sind, nach einigen Augenblicken das schuppige gelbe Platinchlorür-Ammoniak nieder.

Reiset's theoretische Ansichten über diese Verbindungen entsprechen den von Dumas in Frankreich verbreiteten metaleptischen Ideen. Er betrachtet die zuletzt angeführten Verbindungen als Salze von einer eigenthümlichen Basis, in den Haloidsalzen bestehend aus 1 Aequivalent Ammoniak und 1 Atom Platin, und in den Sauerstoffsalzen aus 1 Aequivalent Ammoniak und 1 Atom Platinoxydul, so wie die Base in den ersteren als damit ähnlich aber zusammengesetzt aus 1 Atom Platinoxydul und 2 Aequivalenten Ammoniak. Reiset stellt dabei die Ansicht auf, dass diese Basen ein Ammoniumsalz enthalten, worin 1 Aequivalent Wasserstoff durch 1 Atom Platin repräsentirt werde. Die eine Base sei also nicht $\dot{P}t + NH^5$, sondern $N^{H^5}_{.Pt} + O$, und die andere eine Verbindung davon mit 1 Aequivalent Ammoniak.

Reiset hält diese Ansichten für einfacher, als die von mir im Jahresberichte 1843, S. 109, aufgestellte, nach welcher das Basische in dem zuerst angeführten Körper Ammonium ist, gepaart mit Platinoxydul-Amid. Es kann nicht geläugnet werden, dass Reiset's Meinung, wenn

man bei der Aufstellung von theoretischen Ansichten nur Rücksicht auf leichte Erklärungsgründe nimmt, grossen Werth hat, denn man braucht nur 1 Aequivalent Ammoniak zu der einen Base hinzuzufügen, so hat man in der Theorie gleichwie bei dem Versuche die andere gegeben. Aber Theorien müssen auf mehr als auf einen Fall passen, sie müssen für ähnliche Fälle über die ganze Wissenschaft ausgedehnt werden können und da eben so gut passen. Darin besteht das Kennzeichen ihrer Annehmbarkeit.

Von den beiden in Reiset's Abhandlung beschriebenen Verbindungsreihen haben mehrere Metalle die letztere mit dem Platin gemeinschaftlich, und was für sie angenommen wird, muss auch für die übrigen Metalle richtig sein, welche alle mit Ammoniak verbundene Metallsalze geben. Entweder müssen wir also für sie alle eigenthümlichen Basen annehmen, welche von Ammonium ausgemacht werden, worin 1 Aequivalent Wasserstoff durch 1 Atom Metall ersetzt ist, was aber nur für die passt, welche nur 1 Aequivalent Ammoniak enthalten, oder wir müssen die entsprechenden Verbindungen von Platin als Platinsalze betrachten, ähnlich anderen Ammoniak-Metallsalzen. Wenn man das gelbe, in siedendem Wasser wenig lösliche Platin-Ammoniakchlorür nach einem anderen Grund zusammengesetzt betrachtet, weil es gelb und etwas in Wasser auflöslich ist, so lässt man so wohl ausser Acht, dass viele entsprechende Ammoniak-Metallsalze löslich sind, als auch dass das Platinchlorür in zwei Modificationen bekannt ist, in einer grünen unlöslichen und in einer rothen oder gelbrothen löslichen,

und dass jede derselben ihre Verbindung mit Ammoniak haben muss, in welcher die Modification des Platinsalzes die Eigenschaften der Ammoniakverbindung bestimmt.

Reiset hat den Körper $\dot{P}tNH^3$ hervorgebracht, welcher seiner Meinung nach der elektropositive Bestandtheil in den Sauerstoffsalzen der letzteren Reihe ist. Aber derselbe hat keine alkalische Eigenschaften, ist unlöslich in Wasser, und er vereinigt sich mit Säuren zu schwerlöslichen gelben Salzen, die, gleichwie Metallsalze im Allgemeinen, Lackmuspapier röthen. Richtet man nun seine Aufmerksamkeit auf den Umstand, dass die Basis in der ersten Reihe für sich dargestellt werden kann, dass sie alkalisch ist wie ein kaustisches Alkali und ihre Salze neutral sind, dass sie dieselben Sättigungsgrade mit Kohlensäure gibt, wie Ammoniumoxyd u. s. w., so dürfte es nicht sehr schwer werden, zwischen den beiden Ansichten zu wählen, von denen die eine Ammoniumoxyd, gepaart mit einer Platinverbindung, als das Alkalische darin angibt, und die andere Platinoxydul, verbunden mit 2 Atomen Ammoniak, als Base darin annimmt. — Wendet man die beiden theoretischen Ansichten gleichzeitig auf die Gross'sche Basis an, welche Platinchlorüramid-Ammoniumoxyd ist, so wird die Wahl noch leichter.

Ueber denselben Gegenstand ist eine andere Abhandlung von Peyrone*) mitgetheilt worden, früher als die von Reiset, welche vielleicht den Letzteren veranlasst hat, die Versuche, auf wel-

*) Annal. der Chem. und Pharmac. LI, 1.

ehe er die schon 1840 mitgetheilten Resultate gegründet hatte, rascher als er beabsichtigt hatte, mitzutheilen.

Peyrone hat eine andere Methode, wie Reiset, angewandt, um diese Verbindungen hervorzubringen, und er vermuthet, dass sie so, wie sie dadurch erhalten werden, wie wohl sie eben so zusammengesetzt sind, wie die nach Reiset's Methode, isomerische Modificationen seien, was aber doch nicht der Fall zu sein scheint.

Er leitet schwefligsaures Gas in eine Lösung von Platinchlorid, bis ein Tropfen von der Flüssigkeit nicht mehr durch einen Tropfen Salmiaklösung getrübt wird. Man erhält dadurch ein lösliches Platinchlorür, gemengt mit Schwefelsäure und mit Salzsäure. Wird dann die Flüssigkeit mit Ammoniak im Ueberschuss vermischt, so erhält man einen aus dem gelben und dem grünen Platinchlorür-Ammoniak gemengten Niederschlag. Wurde dieser Niederschlag warm in Salzsäure gelöst und die Lösung filtrirt, so blieb das grüne grösstentheils unaufgelöst, und aus der Lösung, welche in kaltem Wasser aufgefangen wurde, schlug sich die gelbe Verbindung nieder, anfangs pulverförmig und nachher in krystallinischen Schuppen, welche durch wiederholte siedende Auflösung und Umkrystallisation gereinigt wurde. Dieser Körper war damals noch unbekannt. (Reiset's gedruckte Angaben darüber sind später erschienen), und er fand zu seiner Verwunderung, dass er ganz dieselbe Zusammensetzung hatte, wie der grüne, nämlich = $PtClNH^3$.

Von diesem Körper giebt er an, dass er sich

in Salpetersäure in der Wärme auflöse ohne Rückstand von metallischem Platin, und dass er aus dieser Lösung wieder anschiesse, anfangs in regelmässigen, durchsichtigen und citronengelben Octaëdern, welche das Gross'sche Chlorür zu sein scheinen, worauf der Rest zu einem Syrup eintrockne. Der darin enthaltene Körper ist noch nicht untersucht worden, aber er gibt krystallinische Doppelsalze mit den Chloriden von Quecksilber und Platin.

Von concentrirter Schwefelsäure wird das gelbe Platinchlorür-Ammoniak erst in der Wärme zersetzt, mit Entwickelung von Salzsäure und von schwefliger Säure, indem ein chocoladebraunes schwefelsaures Platinoxydulsalz entsteht. Es wird von kohlensaurem Alkali aufgelöst, und der Chlorgehalt kann daraus mit einem Silbersalze ausgefällt werden, worauf die Flüssigkeit eine sehr lösliche Verbindung enthält, welche nicht zur Untersuchung kam.

Noch eine andere Bereitungsmethode dieses gelben Körpers ist folgende: Man löst Platinchlorür im Sieden in Salzsäure auf und sättigt mit kohlensaurem Ammoniumoxyd, worauf dann in der granatrothen Lösung das lösliche Doppelsalz von $NH^4Cl + PtCl$ enthalten ist, welches mit mehr kohlensaurem Ammoniumoxyd versetzt und gekocht wird, indem man dabei allmälig noch mehr von diesem Salz hinzusetzt, bis die Flüssigkeit eine strohgelbe Farbe angenommen hat. Bei dem Kochen schlägt sich ein tief dunkelgrüner Körper nieder, welcher siedend abfiltrirt wird, worauf sich aus dem Durchgegangenen die gelbe Verbindung beim Erkalten absetzt. Ist noch

zu viel kohlensaures Ammoniumoxyd übrig geblieben, so erhält dieses leicht viel davon in der Auflösung zurück, weshalb es dann gut ist, den grösseren Theil von diesem Ueberschuss mit Salzsäure zu sättigen. Der gelbe Körper ist mit ein wenig von dem grünen gemengt, und man reinigt ihn davon durch Auflösen in siedendem Wasser, worin er ungelöst zurückbleibt, während der erstere sich beim Erkalten aus der Lösung in Schuppen absetzt.

In der Mutterlauge, woraus sich das gelbe Platinchlorür-Ammoniak abgeschieden hat, bleibt nun das Reiset'sche Chlorür zurück, welches mit Alkohol daraus in Gestalt eines schneeweissen Pulvers ausgefällt werden kann, gemengt jedoch mit einem geringen fast unbemerkbaren Rückhalt von der gelben Verbindung, von der es durch wiederholte Auflösungen und Krystallisirungen gereinigt wird. Es schiesst in farblosen, durchsichtigen, vierseitigen Nadeln an, welche sich von der von Reiset beschriebenen Verbindung nur dadurch unterscheiden, dass die letzteren einen Stich ins Gelbe haben, wenn sie gross sind. Zusammensetzung und übrige Verhältnisse sind gleich. Auf diese Verschiedenheit in der Farbe stützt Pyrone seine Ansicht, dass sein Salz eine andere Modification sei. Aber ich muss bemerken, dass die grossen und recht schönen Krystalle, welche Reiset mir von dieser Verbindung 1841 mittheilte, fast weiss sind, und dass das Gelbliche darin ungleich vertheilt ist, so dass es scheinen will, als gehöre es einer geringen Quantität von einem fremden Farbstoff an, wahrscheinlich dem gelben Platinchlorür-Ammoniak.

Pyrone fand, dass dieses Salz, wenn man es im Oelbade zwischen + 220° und + 240° erhitzt, Ammoniak entwickelt und gelbes Platinchlorür-Ammoniak entwickelt, welches sich in siedendem Wasser auflöst. Diese Temperaturen stimmen nicht mit Reiset's Angabe überein, nach welcher das Platinchlorür-Ammoniak bei + 190° in Stickstoffplatin verwandelt wird und darüber explodirt. Peyrone fand, dass dies nicht eher als bei + 270° geschieht.

Das so eben erwähnte Salz lässt, wenn man es mit Salzsäure vermischt und damit bis zur Trockne verdünstet, ein Gemenge von Salmiak und von gelbem Platinchlorür-Ammoniak zurück.

Das *schwefelsaure Salz* wird aus der Chlorverbindung erhalten, wenn man die Auflösung derselben mit starker Schwefelsäure im Ueberschuss vermischt, wodurch sich ein schuppiges, saures und in der sauren Flüssigkeit schwer lösliches Salz niederschlägt. Bei den Versuchen zur Bestimmung der Schwefelsäure darin fielen die Resultate variirend aus, und sie sind deshalb nicht angegeben worden. Die Angabe derselben wäre jedoch lehrreich gewesen, weil es sich daraus gezeigt haben würde, ob sich das saure Salz einem Bisulfat nähert, oder ob es nur, wie dies mit schwefelsaurem Ammoniumoxyd der Fall ist, aus 3 Atomen neutralem Salze und 1 Atom überschüssiger Säure besteht.

Das saure Salz wird durch Wasser zersetzt und aus der Lösung schiesst das neutrale in grossen farblosen, durchsichtigen Quadratoctaëdern an. Das Salz bedarf seine 50 bis 60fache Ge-

wichtsmenge siedenden Wassers, um aufgelöst zu werden. In kaltem Wasser ist es wenig auflöslich und in Alkohol unauflöslich. Diese Angaben weichen bedeutend von denen von Reiset ab. Als Peyrone das Salz nach Reiset's Methode bereitete, schoss es ebenfalls in Quadratoctaëdern an, die aber gelb waren.

Aus einer Lösung in warmer verdünnter Schwefelsäure schiesst das saure schuppige Salz an. Werden sie zusammen zu weit verdunstet, so wird die Masse schwarz und setzt Platin ab, wenn Wasser hinzukommt.

Das salpetersaure Salz wird durch Salpetersäure aus einer gesättigten Lösung des Chlorürs in feinen farblosen Nadeln niedergeschlagen, von denen die freien Säuren mit Alkohol abgewaschen werden können. Dieses Salz kann dann aufgelöst und umkrystallisirt werden. Beim Erhitzen brennt es wie Schiesspulver ab. Es löst sich in seiner zehnfachen Gewichtsmenge siedenden Wassers. Mit Salpetersäure und ein wenig Alkohol gibt es beim Erhitzen einen reizenden Dampf und setzt einen weissen, ins Gelbe spielenden Körper ab, der noch nicht untersucht worden ist. Lässt man diesen stechenden Dampf von einer Lösung des Nitrats in Salpetersäure auflösen, so verwandelt sich das Salz in einen ultramarinblauen Körper.

Aus dem Chlorür fällen Oxalsäure und Alkalisalze von anderen Säuren die Verbindungen mit diesen Säuren.

Peyrone fand, dass die Auflösung des Reiset'schen Chlorürs, wenn man sie mit Platinchlorür digerirt, dasselbe in grünes Platinchlorür-Ammoniak verwandelt. Er hält dies letztere ganz

einfach für eine Verbindung zwischen beiden, während dagegen das gelbe das Platinchlorür-Ammoniak wäre. Diese Ansicht könnte einige Bedeutung erhalten, wenn sich auch andere von diesen Salzen, jedoch nicht von Salzbildern, sondern von Sauerstoffsäuren auf ähnliche Weise damit vereinigen, was er aber nicht versucht hat. Und wäre die Hypothese richtig, so würde kaustisches Kali das grüne Magnus'sche Salz auflösen, zersetzen und das Doppelchlorür von Platin und Kalium bilden, wobei sich die abgeschiedene Base, so wie auch das Doppelchlorür in dem Wasser auflösen müssten. Dass dies nicht geschieht ist bekannt.

Er hat nach Reiset's Methode die von diesem angegebenen Salze bereitet und dadurch dessen Angaben bestätigt.

Die Wissenschaft wird diesem jungen Chemiker stets verbunden bleiben, wenn er, wie er versprochen hat, die angefangene Untersuchung fortsetzt, und besonders, wenn er sie auch auf Palladium, Iridium, Osmium und Rhodium ausdehnen würde. Wahrscheinlich können diese Metalle ähnliche Verbindungen bilden, und wenn es auch mit einem oder mehreren davon nicht der Fall sein sollte, so ist doch das bestimmte negative Resultat von Werth.

Mellanüre. Liebig*) bereitet Mellankalium auf folgende Weise: Er fällt zuerst Kupferrhodanür aus einer Lösung von 3 Theilen schwefelsauren Eisenoxyduls und 2 Theilen schwefelsauren Kupferoxyds, indem er sie mit Rhodankalium vermischt, so

*) Ann. der Ch. u. Pharm. L, 337.

lange sich noch Rhodanür dadurch niederschlägt, was nach dem Abgiessen der Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure macerirt wird, bis es rein weiss geworden ist. Darauf wird es mit Wasser gewaschen, auf einem Ziegelstein getrocknet und zuletzt in einer Platinschale über freiem Feuer erhitzt, bis es wasserfrei geworden ist, wobei es eine bräunliche Farbe annimmt. Dann werden 3 Theile Rhodankalium in einem mit seinem Deckel versehenen eisernen Tiegel geschmolzen, und 2 Theile von dem so getrockneten Kupferrhodanür in kleinen Portionen nach einander hinzugeschüttelt und damit durchgerührt, während die Hitze allmälig verstärkt wird. Bei jedem Zusatz geräth die Masse ins Sieden, in Folge der Entwickelung von Schwefelkohlenstoff, dessen Dämpfe sich entzünden. Wenn dann alles hinzugekommen ist, so wird das Feuer verstärkt, bis der Tiegel im Boden roth glüht, und dann so unterhalten, bis kein Schwefelkohlenstoff mehr davon weggeht. Dann mischt man auf jede 16 Theile von dem angewandten Rhodankalium 1½ Theil stark geglüheten und fein geriebenen kohlensauren Kali's hinzu, wodurch die vorher dicke Masse dünnflüssiger wird, während sich Kohlensäuregas mit Brausen entwickelt. Sobald die ganze Masse dann ruhig fliesst, wird sie vom Feuer genommen. Nach dem Erkalten löst man sie im Eisentiegel in siedendem Wasser auf und filtrirt die Lösung von dem Ungelösten ab. Die Flüssigkeit wird nun durch Verdunstung concentrirt, worauf sie beim Erkalten richtig krystallisirtes Mellankalium gibt.

Die Erklärung davon ist: das Kupferrhodanür

wird durch die Hitze zerstört und in ein Gemenge von Mellan und Schwefelkupfer verwandelt, unter Entwickelung von Schwefelkohlenstoff; aber da das Mellan ein stärkerer Salzbilder als Rhodan ist, so wird dadurch das Rhodan aus seiner Verbindung mit Kalium ausgetrieben, wobei sich das Rhodan zersetzt, Schwefelkohlenstoff entwickelt und sich in Mellan verwandelt, welches sich seinerseits des Kaliums bemächtigt. Der Zusatz von Alkali hat zum Zweck, sich mit allem auf diese Weise gebildeten Mellan zu vereinigen. Man erhält Mellankalium auch ohne dasselbe, aber weniger.

Schmilzt man Kaliumeisencyanür mit Schwefel und vermehrt man dabei die Hitze zuletzt so, dass das dabei entstandene Eisenrhodanür völlig in Schwefeleisen zersetzt wird, so bildet sich, gleichwie von Kupferrhodanür, Mellan, und man erhält neben noch nicht zersetztem Rhodankalium sehr viel Mellankalium, welches abgeschieden werden kann.

Das *Mellankalium* schiesst beim Erkalten einer in der Wärme concentrirten Lösung in concentrisch gruppirten farblosen Nadeln an, mit denen sich die Flüssigkeit oft ganz anfüllt. Die Nadeln zeigen sich unter dem Mikroscope durchsichtig. Sie enthalten 5 Atome oder 26,6 Procent Krystallwasser, der Versuch gab 25,41 Procent, wovon ein Theil unter Verwitterung in der Luft wegging, ein anderer Theil bei + 100°, und das letzte Atom erst unter Aufblähen zwischen + 120° und + 150°, nachdem das Salz geschmolzen war. Beim stärkeren Erhitzen in einem Destillationsgefässe gibt es Stickgas und Cyangas,

indem Cyankalium zurückbleibt. In der Luft zersetzt es sich beim Schmelzen leicht, und man erhält dadurch cyansaures Kali und ein anderes in Wasser viel schwerer lösliches Salz. Es darf nicht in einem Gefässe von Platin geschmolzen werden, weil dieses Metall stark davon angegriffen wird. Es ist leicht löslich in Wasser und unlöslich in Alkohol. Wird eine siedende Lösung, welche zu schwach ist um zu krystallisiren, mit einer gleichen Gewichtsmenge siedenden Alkohols vermischt und dann sehr langsam erkalten gelassen, so erhält man das Salz in sehr schönen Krystallen.

Mellannatrium wird erhalten, wenn man das Bariumsalz mit kohlensaurem Natron zersetzt. Es schiesst in weissen, seideglänzenden Nadeln an, welche Wasser enthalten, sich leicht in Wasser lösen, aber unlöslich in Alkohol sind.

Mellanammonium wird auf ähnliche Weise erhalten, wie das Natriumsalz. Es ist dem Kaliumsalze ganz ähnlich und enthält Krystallwasser, welches daraus ausgetrieben werden kann. Das wasserfreie Salz gibt bei der trocknen Destillation Ammoniak und wird gelb, worauf es dieselben Producte wie die Mellanwasserstoffsäure gibt. Es ist leicht löslich in Wasser und unlöslich in Alkohol.

Mellanbarium wird durch Mellankalium aus einer Lösung von Chlorbarium niedergeschlagen in Gestalt einer weissen dicken Masse, die sich in siedendem Wasser auflöst, woraus sie beim Erkalten in durchsichtigen, kurzen Nadeln anschiesst, welche 6 Atome Wasser enthalten, von denen es 5 bei + 130° verliert.

Mellanstrontium ist dem vorhergehenden ähnlich und wird auch auf dieselbe Weise erhalten, aber es ist um so viel leichter löslich, dass die im Sieden gesättigte Lösung davon beim Erkalten zu einem Brei von Krystallen erstarrt.

Mellancalcium wird auf ähnliche Weise erhalten, aber es ist in siedendem Wasser noch leichter löslich, als das Strontiumsalz. Die Krystalle enthalten 4 Atome Wasser, wovon 3 Atome bei + 120° verloren gehen.

Mellanmagnesium schlägt sich nicht sogleich nieder, wenn man Mellankalium mit einem Talkerdesalz vermischt, aber es schiesst dann allmälig in zusammengewebten Nadeln an.

Diese Erdsalze sind sehr wenig löslich in einem salzhaltigen Wasser, besonders die 3 ersteren. Aus ihrer Lösung in reinem kalten Wasser werden sie durch das Chlorür des Radicals ausgefällt.

Kupfermellanür. Die Bereitung desselben ist im Vorhergehenden angeführt worden. Es ist weiss, so lange es wasserhaltig ist, aber es wird bräunlich, wenn man das Wasser daraus austreibt.

Kupfermellanid wird durch Mellankalium aus einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit papageigrüner Farbe niedergeschlagen. Es enthält 5 Atome Wasser, wovon 4 bei + 120° weggehen. Dann ist es schwarz. Es ist nur wenig löslich in siedendem Wasser.

Mellansilber fällt weiss und gelatinös nieder, und wird bei + 120° wasserfrei.

Im Uebrigen fällt Mellankalium *schwefelsaures Manganoxydul* weiss und gelatinös, *Eisenoxydulsalze* weiss mit einem schwachen Stich ins Grüne,

Eisenoxydsalze gelb, *Kobaltsalze* pfirsichblütroth, *Chromchlorid* grün, und *Tartarus stibiatus* weiss. Alle diese Niederschläge sind schwerlöslich in Wasser.

Salze von Kalium. Rhodankalium.

Liebig *) gibt folgende Bereitungsmethode des Rhodankaliums als vortheilhaft an: 46 Theile wasserfreies Kaliumeisencyanür, 17 Th. wasserfreies kohlensaures Kali und 32 Th. Schwefel werden zusammen geschmolzen, anfangs in gelinder Wärme, so lange sich Kohlensäuregas entwickelt, und nachdem diese Gasentwickelung nachgelassen hat, in schwacher Glühhitze. Die geschmolzene Masse wird ausgegossen, zu Pulver gerieben, aufgelöst und krystallisirt. Sie enthält keine andere fremde Stoffe als ein wenig schwefelsaures Kali. Der Verlauf der Operation ist: Zuerst wird eine Hepar gebildet, welche nachher das Kaliumeisencyanür zersetzt, mit dessen Cyan das Rhodan gebildet wird, welches sich mit dem Kalium vereinigt. Das Eisen verwandelt sich in Schwefeleisen. Diese Bereitungsmethode soll nach Liebig von allen die vortheilhafteste sein.

Nach Marchand **) gibt kein Salz eine so starke Temperatur-Erniedrigung wie dieses, wenn man es in Wasser auflöst. 1 Pfund Rhodankalium und 1 Pfund Wasser hatten, nachdem sie bei $+18^{0}$ vermischt worden waren, in einigen Minuten eine Temperatur von -21^{0} angenommen.

Trithionsaures Kali.

Plessig *) bereitet trithionsaures Kali auf folgende Weise: Man vermischt Wasser mit $\frac{1}{8}$ sei-

*) Ann. der Ch. und Pharm. L, 349. LI, 228.

**) Journ. f. pract. Chem. XXXII, 499.

*) Ann. de Ch. et de Phys. XI, 185.

nes Volums Alkohol und setzt zu diesem Gemenge eine höchst concentrirte Lösung von dithionsaurem Kali in kleinen Portionen so lange, dass nichts von dem Salze anfängt ausgefällt zu werden. Hat dies stattgefunden, so wird die Flüssigkeit abgegossen und mit einem Strom von schwefligsaurem Gas gesättigt in einer Temperatur von ungefähr $+30^{0}$; hat sie diese Temperatur von Anfang an erhalten, so erhält sie sich in Folge der Absorption des Gases. Wenn die Flüssigkeit gelb wird und nach schwefliger Säure riecht, so wird das Einleiten des Gases unterbrochen. Nach 12 bis 24 Stunden ist die Farbe und der Geruch verschwunden, und trithionsaures Kali hat sich in Krystallen in Menge abgesetzt. Wenn man dann die Mutterlauge mit mehr von der Lösung des dithionsauren Kali's vermischt und das Einleiten des schwefligsauren Gases wiederholt, so erhält man mehr von demselben Salze.

Die Krystalle werden in Wasser von $+50^{0}$ bis $+60^{0}$ aufgelöst, die Lösung von abgesetztem Schwefel abfiltrirt, noch warm mit $\frac{1}{8}$ Alkohol von 84 Proc. vermischt und erkalten gelassen, wobei das Salz völlig rein in Krystallen erhalten wird. Es bildet 4seitige, zweiseitig zugespitzte Prismen.

Tethrationsaures Kali.

Aus der Mutterlauge, woraus sie das erste Mal anschossen, scheidet sich, wenn man sie bis zu $+60^{0}$ erhitzt, eine gewisse Quantität Schwefel ab, und nach dem Abfiltriren desselben gibt sie beim Vermischen mit starkem Alkohol ein neues Salz in Krystallen von anderer Form, welche tetrathionsaures Kali sind.

Kohlensaures Kali.

H. Rose *) hat gezeigt, dass das kohlensaure Kali, welches aus Cremor tartari erhalten wird, nicht als frei von Natron angenommen werden darf. Bei einem angestellten Versuche mit aus gebranntem Cremor tartari bereitetem kohlensaurem Kali wurden durch Sättigung mit Salzsäure und Ausfällung mit Platinchlorid auf 99,19 Th. Chlorkalium 1,63 Th. Chlornatrium erhalten.

Kaliumdoppelsalz von Arsenik mit Sauerstoff und Schwefel.

Bouquet und Cloez **) haben gefunden, dass zweifach-arseniksaures Kali, wenn man eine völlig gesättigte Lösung davon in kaltem Wasser mit einem raschen Strom von Schwefelwasserstoff zersetzt, zuerst gelb wird, dann Arseniksulfid abscheidet, und darauf ein Salz in farblosen Krystallen absetzt; nachdem sich dieses in einiger Menge angesammelt hat, kann man ein wenig kaustisches Kali zusetzen und mit dem Einleiten des Gases fortfahren, um noch etwas mehr von dem Salze zu erhalten. Man erhält jedoch niemals viel davon. Das Meiste von dem Arseniksulfid schlämmt man mit der Mutterlauge ab und den Rest mit kleinen Portionen Wasser. Das Salz wird dann ausgepresst und getrocknet. Sie haben sich viele Mühe mit der Analyse desselben gegeben und es zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Arsenik	38,02	1	38,26
Schwefel	16,10	2	16,37
Sauerstoff	12,43	3	12,21
Kali	23,69	1	24,01
Wasser	9,50	2	9,15

*) Poggend. Ann. LXI, 394.

**) Ann. de Ch. et de Phys. XIII, 44. Comptes Rend. Dec. 2. 1844.

Dieses Salz besitzt folgende Eigenschaften: Es ist farblos, bildet feine Prismen, welche 1 bis 2 Centimeter lang erhalten werden können. Es ist schwerlöslich in Wasser, und was sich darin auflöst, zersetzt sich bald nachher unter Abscheidung von Schwefel. Dies geschieht auch, wenn man die Lösung im luftleeren Raume verdunstet; wenn die Lösung nicht alkalisch und etwas gesättigt ist, so glückt es Krystalle zu bekommen, wenn auch ein Theil zersetzt wird. Das wohl getrocknete Salz verändert sich nicht in der Luft. Bei +170° verliert es sein Wasser, wobei es gelb wird, aber nicht schmilzt. In höherer Temperatur schmilzt es, gibt dann Schwefelarsenik ab, und darauf metallisches Arsenik. Der Rückstand ist dann rothbraun und enthält ein Gemenge von schwefelsaurem Kali und einem Schwefelsalz von Kalium und Arsenik. Beim Kochen entwickelt es eine Spur von Schwefelwasserstoff, indem gelber Schwefel niederfällt, der keine Spur von Arsenik enthält, wenn er auch zuweilen braun wird. Die filtrirte Flüssigkeit trübt sich in der Luft und Säuren schlagen daraus Schwefelarsenik nieder. Schwefelsäure ist nicht darin enthalten. Säuren fällen direct Schwefel aus der Lösung des Salzes. Kocht man es mit Salzsäure, so schlägt sich der Schwefel fast seiner ganzen Quantität nach daraus nieder, und dann enthält die Salzsäure arsenige Säure aufgelöst, welche man daraus auskrystallisirt erhalten kann. Löst man das Salz in kaltem Wasser und vermischt man die Lösung sofort mit einer Lösung von Chlorblei, so ist der Niederschlag weiss, aber er bleibt nicht lange unverändert, sondern er schwärzt sich. Wird er aber, so lange

er noch weiss ist, durch eine getroffene Quantität von Schwefelsäure zersetzt, so erhält man schwefelsaures Bleioxyd und die Flüssigkeit enthält eine Säure aufgelöst, welche Lackmus stark röthet, die aber ziemlich bald Schwefel abscheidet und zersetzt wird.

Die Analyse des Kalisalzes scheint zuverlässig gemacht zu sein. Die Verf. stellen 3 mögliche Zusammensetzungen danach auf: die erste $= 2\dot{K}\bar{\ddot{A}}s + \dot{K}\overset{''}{\bar{A}}s + 6\dot{H}$, d. h. 2 Atome Biarseniat mit 1 Atom Bisulfarseniat; die zweite $= \dot{K}\bar{\ddot{A}}s + 2\acute{H}$, d. h. 2 Atome Biarseniat und 2 Atome Schwefelwasserstoff, und die dritte $= \dot{K}\overset{''}{\bar{A}}s$, d. h. ein Kalisalz von einer Arseniksäure, worin 2 Atome Sauerstoff durch 2 Atome Schwefel ersetzt worden sind, und diese halten sie für die wahrscheinlichste. Nach der dritten geben sie die Erklärung, dass wenn die neue Säure aus 1 Atom arseniger Säure und 2 Atomen Schwefel besteht, sich dieser Schwefel abscheidet, und die Salzsäure mit $\ddot{A}s$ in Verbindung tritt. Aber diese Praedisposition findet nicht statt, wenn die Säure frei in Wasser aufgelöst ist und der Schwefel dennoch niederfällt. Die zweite, wenn auch wenig wahrscheinliche Hypothese erklärt dieses Phänomen ungezwungen, indem der Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs mit 2 Atomen Sauerstoff von der Arseniksäure Wasser bildet, während Schwefel niederfällt und arsenige Säure entsteht. Das Salz ist merkwürdig und seine richtige Natur dürfte noch nicht als richtig erforscht angesehen werden können. Eine mit Schwefelwasserstoff gepaarte

Arseniksäure ist gewiss nichts Gewöhnliches, aber unmöglich dürfte sie nicht erscheinen.

Eisensaures Kali.

Fremy *) zieht folgende Bereitungsmethode dieses Kalisalzes als die leichteste und sicherste vor: Man erhitzt einen Tiegel zwischen Kohlen bis zum Glühen, wirft z. B. 5 Grammen reiner Eisenfeile hinein, und, wenn diese glühen, 10 Grammen pulverisirten Salpeter, der vor dem Stossen geschmolzen worden war. Das Eisen verpufft damit sehr heftig, und, wenn dies stattgefunden hat, wird der Tiegel bedeckt und erkalten gelassen. Der violettrothe Rückstand, welcher sich leicht aus dem Tiegel nehmen lässt, wird in einer trocknen Flasche zum Gebrauch aufbewahrt. Er enthält ausser dem eisensauren Kali Kaliumsuperoxyd und löst sich deshalb mit schwacher Entwickelung von Sauerstoffgas in Wasser auf. Will man das eisensaure Kali rein haben, so löst man es in wenig Wasser, giesst die klare Lösung ab, und setzt so viel von einer höchst concentrirten Lösung von Kalihydrat hinzu, dass das eisensaure Kali in der alkalischen Flüssigkeit unlöslich wird und in Gestalt eines schwarzen Pulvers niederfällt, von dem man die Lauge von einem trocknen Ziegelstein unter einem Exsiccator einsaugen lässt. Darauf wird es auf unglasirtem Porcellan gelinde erhitzt, in ein Glasrohr eingebracht und dieses sogleich zugeschmolzen, um aufbewahrt zu werden.

Thonerde-Kali.

Fremy **) bereitet eine krystallisirte Verbindung von Thonerde mit Kali auf folgende Weise: Die Thonerde wird mit Kalihydrat in einem sil-

*) Ann. de Chem. et de Phys. XII, 368.

**) Das. p. 362.

bernen Tiegel geschmolzen und dann aufgelöst, oder Thonerdehydrat durch Kochen mit Kalihydrat aufgelöst, und die Lösung im luftleeren Raume verdunstet. Die Verbindung mit Thonerde schiesst zuletzt in glänzenden, harten Krystallen an, welche, um sie von der Mutterlauge zu reinigen, noch einmal aufgelöst und auf dieselbe Weise wieder krystallisirt werden können. Sie bestehen aus $\dot{K}\ddot{Al} + 3\dot{H}$; der Wassergehalt beträgt 21,6 Procent. Das Salz schmeckt kaustisch, löst sich leicht in Wasser, ist unlöslich in Alkohol. Wird die Lösung in Wasser mit noch mehr Wasser verdünnt, so schlägt sich Thonerdehydrat daraus nieder und in der Lösung bleibt ein Aluminat, welches mehr Kali enthält.

Zinkoxyd-Kali.

Fremy*) hat eine krystallisirte Verbindung von Zinkoxyd mit Kalihydrat erhalten, konnte dieselbe aber nicht immer hervorbringen. Es wurde eine concentrirte Kalilauge mit Zinkoxydhydrat gesättigt und Alkohol darüber gegossen. Dann schoss Zinkoxydkali in langen Nadeln daraus an. Im Uebrigen gibt er an, dass eine gesättigte Lösung von Zinkoxyd in Kali, wenn man sie mit Wasser verdünnt, Zinkoxyd abscheidet, welches wasserfrei ist. Er hat auch gefunden, dass das Zinkoxydhydrat, wenn es gekocht wird, sich nicht mehr in Kali auflöst.

Dies ist ein Opfer für die vorhin angeführte Theorie, dass Metalloxyde sich nicht mit Alkalien vereinigen können, wenn sie sich nicht im Zustande von Hydraten befinden. Man versuche nur geglühetes Zinkoxyd mit Kalilauge zu behan-

*) Ann. de Chem. et de Phys. XII, 382.

deln, und man wird sich sogleich von der Unrichtigkeit überzeugen. Die Lauge löst das geglühete Zinkoxyd auf, wiewohl dies etwas langsamer geschieht, als wenn das Oxyd zuerst durch Kali gefällt und dann in einem Ueberschuss davon aufgelöst wird.

Natriumsalze. Saures schwefelsaures Natron. Neumann und Wittstein *) haben sehr aufklärende Versuche über saures schwefelsaures Natron angestellt, woraus es sich gezeigt hat, dass sich dieses Salz fast genau so, wie die Bisulfate von Baryterde und Kalkerde verhält.

Schmilzt man 1 Atomgewicht schwefelsaures Natron und 1 Atomgewicht Schwefelsäure zusammen, löst die Masse dann in siedendem Wasser auf und lässt die Lösung krystallisiren, so ist der erste Anschuss, je nach der Verdünnung der Lösung, entweder neutrales Salz, sauer durch ein wenig Mutterlauge, oder es ist dasselbe zusammenkrystallisirt mit dem sauren, wahrscheinlich aber nicht in einem bestimmten Verhältnisse. Wird die Mutterlauge dann bis zum Krystallisiren eingekocht, so schiesst Bisulfat aus einer Lauge an, welche freie Schwefelsäure enthält. Legt man das Bisulfat auf Löschpapier, welches zuweilen gewechselt wird, so wird das Papier unaufhörlich feucht, ohne dass das Salz zerfliesst. Das eine Atom Schwefelsäure zieht Feuchtigkeit aus der Luft an, löst dabei wahrscheinlich ein wenig Bisulfat auf und saugt sich in das Papier. Nach längerer Zeit bleibt zerfallenes neutrales Salz zurück, unter welchem das Papier nicht mehr feucht wird.

*) Buchn. Rep. Z. R. XXXIV, 356 und 361.

Doppelsalze von schwefelsaurem Natron.

Arrot*) hat die interessante Bemerkung gemacht, dass die Ursache, weshalb es im Allgemeinen so schwierig ist, Doppelsalze von schwefelsaurem Natron mit mehreren von den Oxyden, welche sie so leicht mit schwefelsaurem Kali geben, hervorzubringen, in dem grossen Gehalt an Krystallwasser liegt, welches schwefelsaures Natron in niedrigen Temperaturen aufnimmt, an der Stelle des anderen Salzes, so dass dies für sich krystallisirt. Dagegen erhält man diese Doppelsalze sehr leicht, wenn beide Salze in einem gehörigen Verhältnisse in siedendem Wasser aufgelöst werden, und wenn man die Lösung nicht unter + 36°,5 abkühlen lässt, d. h. nicht unter die Temperatur, worin das schwefelsaure Natron sein Krystallwasser verliert, oder wenn man eine verdünntere Auflösung bei dieser Temperatur verdunsten und krystallisiren lässt. Auf diese Weise hat er Doppelsalze hervorgebracht von 1 Atom schwefelsaurem Natron mit 1 Atom der schwefelsauren Salze von Talkerde, Zinkoxyd, Eisenoxydul, Kupferoxyd und Manganoxydul, von denen die drei ersten 4 Atome und die beiden letzten nur 2 Atome Krystallwasser enthalten. Löst man sie in warmem Wasser auf und lässt man die Lösung bis auf die gewöhnliche Temperatur der Luft erkalten, so krystallisiren sie getrennt aus, aber sie vereinigen sich wieder unter den vorhin angeführten Umständen.

Eisensaures Natron.

Eisensaures Natron bildet sich nach Fremy**) nur wenig durch Verpuffung mit salpetersaurem

*) Phil. Mag. XXIV. 502.

**) Ann. de Ch. et de Phys. XII, 371.

Natron, so dass dadurch die Bereitung desselben nicht glücken will. Dagegen wird es mit Leichtigkeit erhalten, wenn man Eisenoxydhydrat in einer concentrirten Lauge von kaustischem Natron aufschlämmt und Chlor hineinleitet. Aber dieses Salz kann nicht durch einen Ueberschuss an Natron ausgefällt werden, wie dies mit dem Kalisalze geschieht.

Ammoniaksalze. Wasserfreies schwefligsaures Ammoniak.

H. Rose *) hat gezeigt, dass das gelbrothe schwefligsaure Ammoniak, welches durch wechselseitige Condensation von wasserfreiem Ammoniakgas und schwefligsaurem Gas erhalten wird, die immer zu gleichen Volumen stattfindet, und welches Salz aus $NH^3\ddot{S}^2$ besteht, beim Auflösen in Wasser nicht schwefligsaures Ammoniumoxyd bildet, sondern, dass von 2 Atomen aufgelöstem Salze 1 Atom schwefelsaures Ammoniumoxyd und 1 Atom trithionsaures Ammoniumoxyd gebildet wird, indem von 4 Atomen $\ddot{S}$ 1 Atom $\dddot{S}$ und 1 Atom S^3O^5 entsteht. Die Reactionen, welche er bei der Prüfung der Auflösung dieses Salzes erhielt, legen dieses sehr befriedigend dar.

Salze von Erden. Eisensaurer Baryt.

Eisensaurer Baryt, welcher durch Fällung eines aufgelösten Barytsalzes mit eisensaurem Kali erhalten wird, ist nach Frémy **) dasjenige, welches sich von allen eisensauren Salzen am besten erhält. Es kann auf dem Filtrum gewaschen werden, ohne dass es durch das Papier reducirt wird. Man kann es mit Wasser kochen, ohne dass es wenigstens sogleich dadurch zersetzt wird. Durch stärkere Säuren wird es zwar unter

*) Poggend. Ann. LXI, 397.

**) Ann. de Ch. et de Phys. XII, 373.

Entwickelung von Sauerstoffgas zersetzt, aber dagegen lässt es sich mit rother Farbe in Essigsäure auflösen, entweder so, dass die Säure dabei nur als Lösungsmittel wirkt, oder dass die Eisensäure frei wird und sich durch die Einwirkung der Essigsäure erhält. Wird aber diese Lösung erwärmt, so entwickelt sich Sauerstoffgas, indem essigsaures Eisenoxyd entsteht.

Schwefelsaure Kalkerde.

Wackenroder*) hat gezeigt, dass schwefelsaure Kalkerde mit schwefelsaurem Kali ein in Wasser schwer lösliches Doppelsalz gibt, gleichwie mit schwefelsaurem Natron. Kocht man eine Lösung von zweifach-schwefelsaurem Kali mit Kreide, so entwickelt sich Kohlensäure, indem sich das Doppelsalz niederschlägt, so dass die Flüssigkeit wenig schwefelsaures Kali aufgelöst erhält. Die allgemein angewandte Härtungsmethode der Gypsbüsten durch Eintränken in eine Lösung von Alaun, oder durch Einlegen des gebrannten Gypses in Alaunwasser und nachher wiederholtes gelindes Brennen, bevor er in die Formen gegossen wird, wo er dann so erstarrt und trocknet, dass er die Härte des Marmors hat, beruht offenbar auf der Bildung eines ähnlichen Doppelsalzes, mit dem sich aber die Wissenschaft noch nicht beschäftigt hat, so dass es also seinen chemischen Eigenschaften nach noch unbekannt ist.

Phosphorsaure Kalkerde.

In diesen letzten Jahren ist es ganz gewöhnlich gewesen, dass diejenigen, welche sich mit Untersuchungen über die Knochen oder den phosphorsauren Kalk im Allgemeinen beschäftigten, erklärten, dass das von mir beschriebene

*) Archiv der Pharmac. XL, 7.

und analysirte Salz von Phosphorsäure und Kalkerde, welches erhalten wird, entweder wenn man Chlorcalcium in eine Lösung von gewöhnlichem phosphorsaurem Natron tropft, oder wenn man eine Lösung von phosphorsaurem Kalk in Salzsäure genau durch kaustisches Ammoniak ausfällt, und welches, wie ich gezeigt habe, aus 8 Atomen Kalkerde und 3 Atomen Phosphorsäure besteht $= 2\dot{C}a^3\dddot{P} + \dot{C}a^2\dddot{P}$, nichts anderes sei, als einfach basische phosphorsaure Kalkerde $= \dot{C}a^3\dddot{P}$. Dies hat mich veranlasst, hierüber einige neue Versuche anzustellen*), welche vollkommen die Existenz einer Verbindung von 1 Atom neutralem und 2 Atomen basischem phosphorsauren Kalk bestätigt haben. Beobachtet man bei der Fällung des phosphorsauren Kalks aus dessen Lösung in Salzsäure die Vorsicht, dass das Ammoniak in nicht viel grösserer Menge hinzukommt, als zur Sättigung der Säure erforderlich ist, so bekommt man stets dieses Salz. Enthält die Lösung mehr Kalk, als die Phosphorsäure sättigen kann, und wird das Ammoniak im Ueberschuss hinzugesetzt, so bildet sich zugleich ein Niederschlag von basischem Salz, welcher sich dem ersteren beimischt, aber es ist auf diese Weise nicht möglich, den ganzen Niederschlag in $\dot{C}a^3\dddot{P}$ zu verwandeln. Tropft man dagegen eine Lösung von phosphorsaurem Ammoniumoxyd, die mit Ammoniak im grossen Ueberschuss vermischt ist, in eine Lösung von Chlorcalcium, so schlägt sich $\dot{C}a^3\dddot{P}$ nieder. Der erste Niederschlag ist gelati-

*) Öfversigt af K. V. Akad. Förhandl. 1844. p. 136.

nös, halb durchsichtig, und schwierig bald nachher auszuwaschen. Nach dem Trocknen und Glühen bildet er harte zusammenhängende Klumpen mit glasigem Bruch. Der letztere dagegen ist undurchsichtiger, schleimig wie gefälltes Fluorcalcium, und nach dem Trocknen und Glühen bildet er eine weiche Masse mit erdigem Bruch. Sie sind also auch leicht im Ansehen zu unterscheiden.

Wackenroder *) hat gezeigt, dass phosphorsaurer Kalk durch Glühen mit kohlensaurem Kali partiell zersetzt wird, und er hat alle Diejenigen, welche sich mit der Analyse von Pflanzenaschen beschäftigen, auf den Umstand aufmerksam gemacht, dass der Alkaligehalt darin einen Theil von dem phosphorsauren Kalk in der Asche zersetzen muss.

Arseniksaure Kalkerde und arseniksaures Ammoniumoxyd.

Ich erwähnte im letzten Jahresberichte, S. 201, ein von Baumann entdecktes Doppelsalz von Ammoniumoxyd und Kalkerde mit Arseniksäure, welches in kleinen Krystallen anschiesst, die dem rhombischen System angehören, und welches erhalten wird, wenn man eine Lösung von dem arseniksauren Kalksalze in Salpetersäure mit Ammoniak niederschlägt. Er hat nun ferner gefunden **), dass wenn bei der Bildung dieses Salzes das Ammoniak nicht in grösserer Menge hinzugesetzt wird, als dass nur ein kleiner Theil von demselben ausgefällt ist, die Flüssigkeit dann abgiesst und sich selbst überlässt, das Salz daraus allmälig auf der Innenseite der Flasche anschiesst; aber nicht in rhombischen Krystallen, sondern in

---

*) Annal. der Chem. und Pharmac. LI, 163.

**) Arch. der Pharm. XXXIX, 10.

Würfeln oder in Formen des regulären Systems, so dass also dieses Salz dimorph ist, weil es dieselbe Zusammensetzung hat wie das erste.

Chromsaure und kohlensaure Kalkerde.

Anthon *) hat ein Doppelsalz beschrieben, welches aus 1 Atom kohlensaurer Kalkerde und 2 Atomen chromsaurer Kalkerde zusammengesetzt ist, und welches gebildet wurde, als er chromsauren Kalk in Salpetersäure auflöste, und die Lösung in der Wärme mit kohlensaurem Natron ausfällte. Es bildet ein schwefelgelbes Pulver. Die Flüssigkeit wurde farblos und enthielt keine Chromsäure mehr. Das Salz wurde analysirt und zusammengesetzt gefunden aus $Ca\ddot{C} + Ca\dddot{Cr}$. Hier muss ein Irrthum begangen worden sein. Unmöglich hat kohlensaure Kalkerde gebildet werden können, ohne dass der Kalk dazu von der Chromsäure geschieden wurde, die dann in der Flüssigkeit enthalten sein müsste, worin sie jedoch nicht gefunden wurde, ungeachtet das gefällte Kalksalz ebenfalls nicht das verlorene Drittheil von der Säure enthielt.

Phosphorsaure Talkerde.

Schaffner **) hat die phosphorsaure Talkerde untersucht. Werden sehr verdünnte Lösungen von phosphorsaurem Natron und schwefelsaurer Talkerde vermischt und dann 24 Stunden lang stehen gelassen, so schiesst die phosphorsaure Talkerde in seideglänzenden Nadeln an, welche geschmacklos und in Wasser unauflöslich sind. Sie bestehen, wie schon Graham gezeigt hat, aus $Mg^2\dddot{\dot{P}} + 15\dot{H}$, worin der Wassergehalt 54,75 Procent beträgt. Bei + 100° gehen 8 Atome

---

*) Buchn. Rep. Z. R. XXXIV, 246.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. L. 145.

von diesem Wasser daraus weg, darauf zwischen + 180° und + 190° wiederum 6 Atome, und das letzte erst im Glühen. Wurde das neutrale Salz mehrere Male nach einander mit Wasser gekocht, bis dieses nach einem, eine Weile fortgesetzten Sieden damit nicht mehr die Eigenschaft bekam, Lackmuspapier zu röthen, so blieb nur das basische Salz zurück, welches nach dem Trocknen bei + 100° aus $\dot{Mg}^5\ddot{P} + 7\dot{H}$ bestand. 5 Atome von diesem Wasser gehen daraus bei + 180° weg und die beiden übrigen beim Glühen. Dieses Salz ist ein schweres weisses Pulver, welches sich in Säuren löst, aber wenig in Essigsäure. Wird es bis zum Glühen erhitzt, so verglimmt es bei dem Uebergange in pyrophosphorsaures Salz, welches ein neuer Beweis ist, dass die Pyrophosphorsäure basische Salze gibt, und dass sie dieselbe Sättigungscapacität hat, wie die gewöhnliche.

Das mit dem Salze gekochte Wasser enthält zweifach-phosphorsaure Talkerde, welche nach dem Wegdunsten des Wassers in Gestalt eines sauren Syrups zurückbleibt, der nicht krystallisirt. Wird dieser mit Alkohol vermischt, so zersetzt er sich, so dass neutrale phosphorsaure Talkerde niederfällt, welche nur 1 Atom Wasser enthält $= \dot{Mg}^2\ddot{P} + \dot{H}$.

Kohlensaure Ammonium-oxyd-Talkerde.

Favre*) hat das längst bekannte Doppelsalz von kohlensaurem Ammoniumoxyd und Talkerde untersucht, welches noch nicht analysirt worden war. Es wird auf mehrfache Weise erhalten. Schüttelt man eine Lösung von Ammoniumoxyd-

*) Ann. de Ch. et de Phys. X, 474.

carbonat mit Magnesia alba, so setzt die davon wieder abfiltrirte Lösung das Salz allmälig in Krystallen ab. Setzt man das Schütteln lange Zeit fort, und ist das Ammoniumoxydsalz im Ueberschuss vorhanden, so verwandelt sich die ganze Magnesia in körnige Krystalle von diesem Salz. Aber am besten wird es erhalten, wenn man eine gesättigte Lösung von Magnesia alba in Kohlensäure und Wasser bereitet und diese mit kohlensaurem Ammoniak im Ueberschuss versetzt, (weniger umständlich wird es erhalten, wenn man eine verdünnte Lösung von einem Talkerdesalze in eine Lösung von kohlensaurem Ammoniumoxyd tropft, und umschüttelt, so lange kein Niederschlag entsteht), worauf sich nach einigen Augenblicken das Doppelsalz in kleinen glänzenden, regelmässigen, vierseitigen, und rechtwinkligen Prismen daraus absetzt. Sie lassen sich leicht abscheiden und trocknen, worauf sie in einem trocknen Gefässe aufbewahrt werden können. Diese Krystalle bestehen aus $\dot{N}H^4\ddot{C} + \dot{M}g\ddot{C} + 4\dot{H}$. Kaltes Wasser zersetzt sie, indem sich darin das Ammoniumoxydsalz auflöst, ohne dass die Form der Krystalle zerstört wird, und neutrale kohlensaure Talkerde zurückbleibt.

Chromsaure Talkerde und Chromsaures Kali.

Anthon *) hat ein Doppelsalz von chromsaurem Kali und chromsaurer Talkerde beschrieben. Es wurde durch Sättigen des zweifach-chromsauren Kali's mit Magnesia alba erhalten, wo dann aus der verdunsteten Lösung das Doppelsalz in schönen gelben Krystallen anschoss, welche aus $\dot{K}\dddot{C}r + \dot{M}g\dddot{C}r + 2\dot{H}$ bestehen.

*) Buchn. Rep. Z. R. XXXIV, 248.

Salze von der Zirkonerde.

Hermann *) hat verschiedene Salze von der Zirkonerde analysirt. Wiewohl in Folge der, S. 149 angeführten Entdeckung von Svanberg, betreffend die Zirkonerde in den nordischen und sibirischen Zirkonen, die untersuchte Erde ein Gemenge von zwei Erden gewesen sein muss, so will ich hier doch die Versuche anführen.

Chlorzirkonium wurde durch Glühen der mit Kohlenpulver gemengten Zirkonerde in einem Strom von Chlorgas dargestellt, wobei sich das Chlorzirkonium sublimirte. Es ist eine weisse Salzmasse, die in der Luft raucht. Auf der Zunge erregt sie ein Gefühl wie ein glühendes Metall und zischt mit Wasser wie glühendes Eisen. Sie löst sich vollständig darin auf, aber wird die Lösung verdunstet, so schiesst aus der sauren Mutterlauge ein basisches Salz in weissen, sternförmig gruppirten feinen Prismen an, welche aus $\bar{Zr}\bar{Cl}^3 + \ddot{\bar{Z}}r\dot{\bar{H}}^3 + 24\dot{\bar{H}}$ bestehen. Der ganze Wassergehalt beträgt 42,5 Procent. Das Salz ist leicht löslich in Wasser und in Alkohol. Wird dieses Salz gelinde erhitzt, so werden die Krystalle trübe, ohne ihre Form zu verlieren, und dabei geht Wasser und Salzsäure weg. Der Rückstand ist dann $\bar{Zr}\bar{Cl}^3 + 2\ddot{\bar{Z}}r$.

Die *schwefelsaure Zirkonerde*, welche sich niederschlägt, wenn man eine starke Lösung von schwefelsaurer Zirkonerde mit einer gesättigten siedenden Lösung von schwefelsaurem Kali vermischt, fand Hermann aus $\ddot{\bar{Z}}r\dddot{S} + 5\ddot{\bar{Z}}r$ zusammengesetzt.

*) Journ. für pract. Chem. XXXI, 81.

Schwefligsaure Zirkonerde schlägt sich aus einer Auflösung von schwefelsaurer Zirkonerde durch schwefligsaures Ammoniumoxyd nieder, aber sie löst sich zu einem Doppelsalze wieder auf, wenn mehr von dem Fällungsmittel hinzukommt. War die Zirkonerde eisenhaltig, so wird das Eisenoxyd auch aufgelöst. Keins von ihnen wird durch kaustisches Alkali gefällt, aber das Eisenoxyd kann aus der alkalischen Lösung durch Schwefelwasserstoff ausgefällt werden.

Basische salpetersaure Zirkonerde bildet sich, wenn man das neutrale Salz einige Zeit einer Temperatur von + 100° aussetzt, indem Salpetersäure und Wasser daraus weggehen, und das Salz sich in eine blasige Masse verwandelt, welche aus $\ddot{Zr}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N} + \ddot{Zr}$ besteht, und welche sich sowohl in Alkohol als auch in Wasser leicht auflöst.

Wird die Lösung dieses Salzes mehrere Male nach einander bis zur Trockne verdunstet, bis bei dem Eintrocknen keine Salpetersäure mehr weggeht, so bleibt eine gelatinöse Masse zurück, welche beim völligen Eintrocknen Risse bekommt und durchsichtig wie Gummi wird. Sie scheint aus $\ddot{Zr}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N} + 2\ddot{Zr}$ zu bestehen.

Phosphorsaure Zirkonerde, gebildet durch doppelte Zersetzung oder Vermischung der Lösung von einem Zirkonerdesalz mit Phosphorsäure, schlägt sich als eine gelatinöse Masse nieder, welche nach dem Waschen und Trocknen durchscheinende Klumpen bildet. Sie ist $= \ddot{Zr}^2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}^3$. In der Flüssigkeit, woraus sie sich abgeschieden hat, ist jedoch keine so unbedeutende Quantität in der freien

Säure aufgelöst geblieben, welche durch deren Sättigung ausgefällt werden kann.

Kohlensaure Zirkonerde wird erhalten, wenn man ein Zirkonerdesalz mit kohlensaurem Alkali vermischt, so lange noch ein Niederschlag entsteht, wobei viel Kohlensäure weggeht. Der Niederschlag ist weiss und flockig. Er wird mit kaltem Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Er wurde aus $\ddot{Z}r^2\ddot{C} + 6\dot{H}$ zusammengesetzt gefunden. Er verträgt keine Wärme, verliert seine Kohlensäure beim Kochen und einen grossen Theil derselben auch beim Trocknen in der Wärme. Beim Glühen geht alle Kohlensäure daraus weg.

Metallsalze. Manganoxydulsalze von Eisen zu befreien.

Kemp *) gibt folgendes wenig kostbares Verfahren an, um Manganoxydulsalze frei von Eisen zu erhalten. Man löst Mangansuperoxyd in Salzsäure oder in Schwefelsäure auf und kocht, bis sich kein Chlor oder Sauerstoffgas mehr entwickelt. Dann fällt man das zugleich aufgelöste Eisenoxyd durch kohlensaures Alkali aus, welches in kleinen Portionen nach einander zugesetzt wird, bis sich dadurch kein Eisenoxyd mehr abscheidet, oder bis eine von der Lösung genommene Probe mit Kaliumeisencyanür keinen Stich ins Blaue mehr gibt. Das Salz ist nun für technische Zwecke hinreichend rein. Für chemische Zwecke wird es erhalten, wenn man das Manganoxydul nachher durch kohlensaures Alkali daraus niederschlägt und den Niederschlag nach dem Auswaschen in Säuren auflöst, — (Um einen Alkaligehalt in dem Salze zu vermeiden, kann man auch eine Portion

*) Lond. and Ed. Phil. Mag. XXV, 519.

von der Lösung mit kohlensaurem Alkali ausfällen und dann das Eisenoxyd mit diesem ausgefällten Carbonat durch Digestion damit niederschlagen).

Eisen. Eisenchlorid. Um den langen Zeitaufwand, welcher zur Bereitung des Eisenchlorids nach Mohr's Methode (Jahresb. 1841, S. 153) erforderlich ist, zu vermeiden, schlägt Gobley*) vor, das Blutsteinpulver in Salzsäure aufzulösen bis zur Sättigung und die Lösung im Wasserbade zu verdunsten, (wobei aber nicht die Dämpfe des Wasserbades mit der Lösung in Berührung kommen dürfen, indem diese dadurch sogleich Salzsäure gibt), und das Verdunsten fortzusetzen, bis sie nicht mehr nach Salzsäure riecht und bis eine herausgenommene Probe erstarrt. Die syrupförmige Flüssigkeit wird dann in ein, vorher mit geölter Leinwand gelinde ausgeriebenes Porcellangefäss gegossen und bedeckt bei Seite gestellt. Nach 24 Stunden ist sie erstarrt, worauf man die Masse herausnimmt, in Stücke zerschlägt und diese in einer trocknen und verschlossenen Flasche aufbewahrt, worin sie keine Veränderung erleiden. Dieser Körper ist nun $= FeCl^3 + 5\dot{H}$ oder diesem nahe kommend, indem der Wassergehalt davon abhängt, ob die Verdunstung zu rechter Zeit unterbrochen wurde. Sobald das Liquidum nur noch 5 Atome Wasser enthält, geht dieses Wasser langsamer weg, so dass man die Verbindung gewöhnlich ungefähr mit diesem Wassergehalt bekommen kann.

Wittstein**) hat das Eisenchlorid untersucht,

*) Journ. de Pharm. et de Ch. V, 301.

**) Buchn. Repert. Z. R. XXXIV, 30.

welches aus einer Lösung von Eisenchlorür anschiesst, nachdem sie mit Königswasser behandelt und dann verdunstet worden ist, zuletzt im Exsiccator. Die syrupdicke Masse erstarrt dabei zu einer Masse von kleinen rhombischen Tafeln, welche 6 Atome oder 25 Proc. Krystallwasser enthalten.

Verdunstet man anstatt dessen im Wasserbade bis zur Trockne, so erhält man eine zerfliessliche Salzmasse, aus der sich durch Zusatz von Wasser ein basischeres und unlösliches Salz abscheidet. Der eingetrocknete Rückstand wurde aus $FeCl^3 + 2\ddot{F}e + \dot{H}$ zusammengesetzt gefunden. Wegen der Zersetzung durch Wasser ist Wittstein unschlüssig, ob er nicht als ein blosses Gemenge zu betrachten sei. Aber es ist nichts gewöhnlicher, als dass gewisse basische Salze durch Wasser in neutrales oder weniger basisches Salz, welches aufgelöst wird, und in ein basischeres Salz, welches ungelöst bleibt, zersetzt werden.

Der gelbe Niederschlag, welcher sich bei der Oxydation des neutralen Chlorürs in der Luft bildet, wurde ebenfalls von Wittstein analysirt und aus $FeCl^3 + 2\ddot{F}e + 3\dot{H}$ zusammengesetzt gefunden.

Reduction der Eisenoxydsalze zu Eisenoxydulsalzen.

Ueber die Reduction der Eisenoxydsalze zu Oxydulsalzen sind mehrere Versuche angestellt worden. Napier*) hat gezeigt, was auch schon früher bekannt war, dass diese Reduction durch die meisten Metalle geschieht, Gold und Platin ausgenommen. Stenhouse**) hat gezeigt, dass

*) Lond. and Edinb. Phil. Mag. XXIV, 365.

**) Das. XXV, 199.

dasselbe in sehr kurzer Zeit durch organische Stoffe in einem verschlossenen Gefässe in der Kälte geschieht. Die Versuche wurden mit frischem Gras, Heu, Holz und Sägespänen ausgeführt, so wie auch selbst mit Torf und Holzkohle, deren reducirende Wirkung am raschsten stattfand. Zucker, Stärke, Gummi, Alkohol und Terpenthinöl brachten diese Wirkung erst im Sieden hervor, und selbst auch dann nur unvollständig.

Kohlensaures Eisenoxydul.

Wittstein*) hat das kohlensaure Eisenoxydul untersucht, so wie es durch siedende Fällung aus schwefelsaurem Eisenoxydul mit kohlensaurem Natron erhalten wird. Es schlägt sich dabei schwer und körnig, wie kohlensaure Kalkerde, nieder, aber es wird graugrün in Folge einer unvermeidlichen Oxydation während der Behandlung. Dieses Product erkannte er bei der Untersuchung als ein Gemenge von kohlensaurem Eisenoxydul mit Eisenoxydhydrat = $\dddot{F}e^2\dot{H}^3$, und in dem kohlensauren Salze fand er 1 Atom Krystallwasser. Dies ist wenig wahrscheinlich. Kohlensaures Eisenoxydul ahmt genau den kohlensauren Kalk nach, es fällt zuerst voluminös nieder und körnt sich dann und wird schwer, wie dieser, wobei es nicht wahrscheinlich ist, dass es Wasser bindet. Ausserdem weist die grünliche Farbe aus, dass es in dem Niederschlage nicht mit Eisenoxydhydrat gemengt war, sondern mit Eisenoxyd-Oxydul.

Wird dieser Niederschlag in feuchter Luft liegen gelassen, so oxydirt er sich sehr bald, in-

*) Buchn. Repert. XXXV, 65.

dem er sich erwärmt und zuletzt ganz und gar in Eisenoxydhydrat verwandelt. Aber dieses Oxydhydrat fand er bei der Analyse aus $3\ddot{\text{F}}\text{e} + 8\dot{\text{H}}$ (21,075 Procent Wasser) zusammengesetzt, was darin seinen Grund hat, dass das mit niedergeschlagene Oxydul-Oxydhydrat sich bei der Oxydation in der Luft in $\ddot{\text{F}}\text{e}^2\dot{\text{H}}^3$, das Carbonat aber in $\ddot{\text{F}}\text{e}\dot{\text{H}}^3$ verwandelt.

Kobaltsalze. Kohlensaures Kobaltoxyd.

Beetz*) hat das kohlensaure Kobaltoxyd in mehreren Verhältnissen untersucht.

Der Niederschlag, welcher durch kohlensaures Alkali erhalten wird, besteht, nachdem er in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas ausgewaschen und im luftleeren Raume getrocknet worden ist aus $2\dot{\text{C}}\text{o}\,\ddot{\text{C}} + 3\dot{\text{C}}\text{o} + 4\dot{\text{H}}$, wie dies schon früher bekannt war.

Löst man diesen in Kohlensäure und Wasser auf, so erhält man ein Bicarbonat, dessen Lösung eine rosenrothe Farbe hat. Wird dann diese Lösung mit ein wenig kaustischem Kali gefällt, oder erhitzt man sie zum Sieden, so entsteht wieder dasselbe Salz, welches so eben angeführt wurde. Die freiwillige Verdunstung derselben ist nicht versucht worden.

Wird eine Kobaltlösung mit zweifach-kohlensaurem Natron gefällt, so erhält man dasselbe Salz, aber es bleibt ein anderes Salz in der Flüssigkeit aufgelöst, aus welcher durch Kochen dasselbe Salz niedergeschlagen wird. Ueberlässt man aber die Flüssigkeit sich selbst, so setzt sie ein anderes kohlensaures Kobaltoxyd ab, welches

*) Poggend. Ann. LXI, 500.

Beetz aus $2\dot{C}o\ddot{C} + 2\dot{C}o + 5\dot{H}$ zusammengesetzt fand. Es wird allmälig durch Wasser zersetzt und in das vorhergehende Salz verwandelt.

Fällt man ein Kobaltsalz siedend mit kohlensaurem Alkali, welches im grossen Ueberschuss hinzugesetzt wird, so erhält man einen schönen, indigblauen Niederschlag, der durch fortgesetztes Kochen grün wird und dann sowohl Alkali als auch Sesquioxyd enthält.

Die blaue Verbindung wurde nach dem Waschen und Trocknen in Wasserstoffgas aus $\dot{C}o\ddot{C}\dot{H} + 3\dot{C}o\dot{H}$ zusammengesetzt gefunden. Sie enthält also 1 Atom neutrales Salz weniger als das gewöhnliche.

Schubert*) liess eine Lösung von Kobaltoxyd in Kohlensäure und Wasser unter einem Exsiccator stehen und erhielt dadurch ein kohlensaures Kobaltoxyd in warzenförmig vereinigten rothen Nadeln angeschossen. Aber er analysirte es nicht. Liess er dagegen die Kohlensäure in der Luft aus der Lösung weggehen, so fiel ein rothes Pulver nieder.

Ich habe schon bei der vermeintlichen Kobaltsäure im Vorhergehenden zwei Doppelsalze von schwefelsaurem und salpetersaurem Kobaltsesquioxyd und Ammoniumoxyd angeführt, worauf ich hier hinweise.

Zinksalze. Phosphorsaures Zinkoxyd.

Schaffner**) hat das phosphorsaure Zinkoxyd untersucht. Es besteht aus $\dot{Z}n^2\ddot{\bar{P}} + 4\dot{H}$, was 1 Atom Wasser mehr ist, als Graham gefunden hat. Es wird nicht, wie das Talkerdesalz, im Sieden zersetzt.

*) Journ. f. pract. Chem. XXXIII, 251.

**) Ann. d. Chem. und Pharm. L, 148.

Favre *) hat ein Salz untersucht, welches allmälig aus einer Lösung von frisch gefälltem kohlensaurem Zinkoxyd in einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammoniak anschiesst, und es zusammengesetzt gefunden aus 2 Atomen neutralem kohlensauren Zinkoxyd mit 1 Atom Ammoniak = $2\dot{Z}n\ddot{C} + NH^3$. In siedendem Wasser verliert es Ammoniak und Kohlensäure und setzt sich dann als schweres Pulver ab.

Kohlensaures Zinkoxyd-Ammoniak.

Aus der Flüssigkeit, welche diese Krystalle abgesetzt hat, schlägt sich durch Kochen dieselbe *pulverförmige* Verbindung nieder.

Völckel **) hat ein Salz analysirt, welches erhalten wird, wenn man eine siedend gemengte Lösung von Jodkalium und Salmiak mit essigsaurem Bleioxyd vermischt, mit der Vorsicht, dass kein bleibender Niederschlag entsteht. Beim Erkalten schiesst dann daraus ein Salz in seideglänzenden hellgelben Nadeln an, welches aus 2 Atomen Jodblei und 1 Atom Chlorammonium besteht = $2PbI + NH^4Cl$. Es wird auch erhalten, wenn man Jodblei in einer siedenden Lösung von Salmiak auflöst und die Lösung dann langsam erkalten lässt. Es wird durch Wasser zersetzt, indem sich darin Salmiak auflöst mit Zurücklassung von pulverförmigem Jodblei.

Bleisalze. Jodblei mit Salmiak.

Lawrence Smith ***) hat die Einwirkung verschiedener Ammoniumoxydsalze auf schwefelsaures Bleioxyd untersucht und gefunden, dass sie alle dasselbe zersetzen. Salmiak und salpe-

Schwefelsaures Bleioxyd.

*) Ann. de Ch. et de Phys. X, 478.

**) Poggend. Ann. LXII, 252.

***) Sillimans Americ. Journ. XLVIII. 95.

tersaures Ammoniumoxyd bringen, wenn man sie damit kocht, schwefelsaures Ammoniumoxyd und Chlorblei oder salpetersaures Bleioxyd hervor. Kohlensaures und oxalsaures Ammoniumoxyd bewirken ähnliche Veränderungen.

Essigsaures Ammoniumoxyd löst es im Sieden auf und wird es damit bis zur Trockne verdunstet, so schiesst schwefelsaures Ammoniumoxyd in einer nicht krystallisirenden Masse von essigsaurem Bleioxyd und essigsaurem Ammoniumoxyd an.

Weinsaures Ammoniumoxyd löst es, wie bereits bekannt war, schon in der Kälte auf, und wird das Ungelöste einige Zeit darin liegen gelassen, so verwandelt es sich in weinsaures Bleioxyd. Kocht man sie zusammen, so trübt sich die Lösung allmälig von kleinen Krystallen, welche weinsaures Bleioxyd sind, was sich absetzt.

Citronensaures Ammoniumoxyd löst es kalt in noch grösserer Menge auf, und kocht man es damit, so löst sich noch mehr darin auf. Beim Erkalten schlägt sich dann ein pulverförmiges Doppelsalz von citronensaurem Bleioxyd und citronensaurem Ammoniumoxyd nieder, welches nach dem Auswaschen keine Schwefelsäure enthält. Es versteht sich, dass die Lösung der Ammoniaksalze hierbei concentrirt sein muss. Die Zersetzung ist immer durch die Löslichkeit des Bleisalzes darin bedingt. Mit verdünnten Flüssigkeiten erhält es sich in Folge seiner Unlöslichkeit darin.

Kersten *) hat gezeigt, dass schwefelsaures

*) Journ. für pract. Chem. XXXI, 491.

Bleioxyd, wenn man es in Wasser liegen lässt, worin zugleich organische Stoffe vorhanden sind, mit der Zeit zu Schwefelmetall reducirt wird, gleichwie bekanntlich dies mit den schwefelsauren Alkalien, dem Gyps und anderen schwefelsauren Salzen der Fall ist.

Essigsaures Bleioxyd.

Wittstein *) hat eine Reihe von Versuchen über die ungleich gesättigten Verbindungen des Bleioxyds mit Essigsäure angestellt und aus diesen Untersuchungen folgende Schlüsse gezogen:

Die Essigsäure kann sich nicht mit mehr als mit 3 Atomen Bleioxyd auf 1 Atom Säure verbinden. Eine Verbindung, welche 6 Atome enthält, existirt nicht. Was man für eine solche Verbindung gehalten hat, ist ein Gemenge von $\dot{P}b^3\bar{A}c$ mit Bleioxyd gewesen. (Darin hat sich jedoch Wittstein geirrt, denn diese Verbindung schiesst in langen Nadeln an. Wahrscheinlich hat er zu concentrirte Lösungen gehabt, worin es sich nicht bildet, weil es darin unlöslich ist).

Um $\dot{P}b^3\bar{A}c$ zu bekommen, muss man einen Ueberschuss an Bleioxyd anwenden, der grösser ist, als eigentlich erfordert wird.

Wismuthsalze.

Ueber die Wismuthsalze sind Untersuchungen von Arppe **) und von Heintz ***) ausgeführt worden. Arppe hat sich hauptsächlich mit den Verbindungen des Wismuths mit Chlor und mit Jod beschäftigt.

---

*) Buchn. Rep. Z. R. XXXIV, 181.

**) De Jodeto Bismutico, Spec. Acad. die 5 Jun. 1844. De Chloreto Bismutico, Spec. Acad. d. 9. Oct. 1844. Helsingforsiae.

***) Poggend. Ann. LXIII, 55 und 567.

Chlorwismuth, angeschossen aus einer in der Wärme gesättigten Lösung in Salzsäure, enthält 2 Atome oder 5,31 Procent Krystallwasser.

Das *basische Chlorwismuth*, welches Wasser aus dem neutralen Salz niederschlägt, wurde analysirt und zusammengesetzt gefunden aus $BiCl^3 + 2\ddot{B}i + 3\dot{H}$. [Bei + 125° wird es wasserfrei. Jacquelain gibt an, dass ein eben so zusammengesetztes, wasserfreies basisches Salz erhalten werde, wenn man krystallisirtes Chlorwismuth so lange erhitzt, als noch Salzsäure davon weggeht, während ein Strom von Wassergas darüber geleitet wird, weisse glänzende Schuppen bildend, die sich nicht im Feuer verändern. Dagegen wird das zweibasische Salz, welches auf nassem Wege erhalten wird, durch trockne Destillation zersetzt, indem Chlorwismuth überdestillirt und ein Rückstand bleibt, der in der Hitze gelb und nach dem Erkalten weiss ist. Nach der Analyse ist er ein sechsbasisches Salz $= BiCl^3 + 6\ddot{B}i$.

Doppelsalze von Chlorwismuth. Diese haben keine Neigung zu zerfliessen, aber sie werden durch Wasser zersetzt, indem zweibasisches Chlorwismuth ungelöst zurückbleibt.

Die *Kaliumsalze*. 1. Löst man 2 Atomgewichte Wismuthoxyd in Salzsäure auf und setzt dann 1 Atomgewicht Chlorkalium hinzu, so erhält man durch Verdunstung lange rhombische Prismen, zuweilen mit zwei an den Seiten abgestumpften Kanten, so dass sie sechsseitig sind. Sie bestehen aus $2KCl + BiCl^3$.

2. Werden 3 Atomgewichte Wismuthoxyd in

Salzsäure aufgelöst und 2 Atomgewichte Chlorkalium hinzugesetzt, so erhält man beim Verdunsten ein anderes Salz, welches ebenfalls in rhombischen Prismen anschiesst, die aber regelmässiger sind, und aus 3K€l + Bi€l⁵ bestehen.

Die Natriumsalze. Löst man 2 Atomgewichte Wismuthoxyd in Salzsäure auf und setzt dann 1 Atomgewicht Chlornatrium hinzu, so schiesst nach dem Verdunsten ein Doppelsalz in sechsseitigen gestreiften Prismen an, der Form des Salpeters ähnlich. Sie bestehen aus 2Na€l + Bi€l⁵ + 2Ḣ. Aus der Mutterlauge werden, wenn man das Chlornatrium in grösserer Menge angewandt hat, von Neuem Krystalle erhalten, welche den vorhergehenden ähnlich sind, aber welche das Chlornatrium in Verhältnissen enthalten, dass sie vielmehr einer Zusammenkrystallisirung als einer chemischen Verbindung gleichen. Arppe fand z. B., auf 1 Aequivalent Bi€l⁵, 18 Atom Chlornatrium.

Die Ammoniumsalze sind ganz dieselben, wie sie von Kalium erhalten werden. Sie bilden sich auf dieselbe Weise und haben dieselbe Krystallform wie diese.

Jodwismuth. Das Jod vereinigt sich schwierig mit Wismuth, es dunstet beim Erhitzen grösstentheils weg und lässt das Wismuth zurück. Am besten wird es erhalten, wenn man 1 Theil salpetersaures Wismuthoxyd in 8 Theilen Wasser auflöst, welches mit so viel Salpetersäure vermischt worden ist, dass es nicht dadurch zersetzt wird, und eine Lösung von Jodkalium in 8 Theilen Wasser hineintropft. Der Niederschlag, welcher violetbraun ist, wird rasch mit kaltem Was-

ser gewaschen, ausgepresst und getrocknet. Er ist dann fast schwarz und nimmt unter dem Pistill einen metallischen Strich an.

Noch feucht wird er leicht durch Wasser zersetzt, besonders durch warmes, zu einem röthlichen basischen Salze. Nach dem Trocknen ist dazu Kochen erforderlich und es findet dann doch nur schwierig statt. Er ist sowohl in Salpetersäure als auch in Jodwasserstoffsäure auflöslich und wird daraus sowohl durch Wasser als auch durch Alkohol basisch niedergeschlagen. Die mit Alkohol ausgefällte Lösung ist gelb und wird beim Verdunsten kastanienbraun. Wenn die Lösung anfängt sauer zu riechen, so setzt sie kleine schwarze Krystalle von Jodwismuth ab, welche das Waschen mit Wasser vertragen ohne davon angegriffen zu werden. Nach weiteren Verdunsten gibt sie ein saures Jodwismuth, welches am besten auf die Weise erhalten wird, dass man Jodwismuth in Jodwasserstoffsäure auflöst und die braune Lösung in einer Evaporationsglocke verdunsten lässt, wobei dann dunkelbraune, rhombische Octaëder oder geschobene Prismen anschiessen. Sie sind saures Jodwismuth und bestehen aus $BiJ^3 + HJ + 8\dot{H}$, worin der Wassergehalt 10,01 Procent beträgt. Diese Krystalle rauchen selbst in trockner Luft sehr stark und geben Jodwasserstoffsäure und Joddämpfe ab. Dagegen ist das saure Salz nicht zerfliesslich. Durch Wasser wird es, wie das neutrale Salz, in basisches Salz zersetzt. Die saure Flüssigkeit enthält keine Spur von aufgelöstem Wismuth.

Zweibasisches Jodwismuth, $BiI^3 + 2\ddot{B}i$, wird

erhalten, wenn man das neutrale Salz mit siedendem Wasser zersetzt. Es hat eine rothe Farbe. ist unlöslich in Wasser, Jodkalium, Chlorkalium und in den entsprechenden Natriumverbindungen. Durch Kalihydrat wird es schwierig zersetzt, selbst im Sieden kaum vollständig. Beſser und vollständiger geschieht dies in kohlensaurem Ammoniak, wenn die Wirkung durch Wärme unterstützt wird. Beim Erhitzen in offenem Feuer verwandelt es sich unter Entwickelung von Jod in Wismuthoxyd.

Fünfbasisches Jodwismuth, $BiI^3 + 5\dddot{B}i$, soll erhalten werden, wenn man Jodwismuth durch Eintropfen des Nitrats in eine Lösung von 1 Th. Jodkalium in 1700 Theilen Wasser, oder durch Eingiessen einer Lösung des Jodürs in Salpetersäure oder Jodwasserstoffsäure in eine grosse Quantität Wasser oder auch in eine geringere Quantität Wasser, welches eine kleine Menge kaustischen Kali's enthält, sowie auch, wenn man Jodwismuth mit weniger Jodkalium übergiesst, als dass es sich ganz darin auflösen kann. Die Verbindung ist brandgelb und verhält sich in ihren übrigen Reactionen wie die vorhergehende.

Doppelsalze von Jodwismuth. Kalium-Wismuthjodür, $2KI + BiI^3$, wird erhalten, wenn man eine etwas concentrirte Lösung von Jodkalium mit Jodwismuth sättigt, wobei sich das zuletzt hinzugesetzte in das brandgelbe basische Salz verwandelt. Die Lösung ist roth und gibt in der Evaporationsglocke rothe Krystalle, welche längliche sechsseitige Schuppen bilden, die dem rhombischen System anzugehören scheinen. Sie ent-

halten Wasser, dessen Quantität grösser als 1 Atom aber weniger als 2 Atome gefunden wurde. Sie werden durch Wasser zersetzt, welches zweibasisches Jodwismuth abscheidet.

Vermischt man die Lösung des Jodkaliums mit einer Lösung von Jodwismuth in Jodwasserstoffsäure in hinreichender Menge, so schiesst daraus beim Verdunsten im Exsiccator zuerst ein Ueberschuss an Jodkalium an, wenn dieser vorhanden ist, und darauf feine schwarze Krystalle von einem sauren Doppelsalze, welches aus 4KI + BiI^3 + $\dot{H}I$ besteht. Sie rauchen in trockner Luft, geben Jodwasserstoffsäure ab und werden roth. Sowohl die schwarzen als auch die rothen Krystalle lösen sich in wenig Wasser vollkommen auf. Durch mehr Wasser wird Jodwismuth daraus abgeschieden, und durch noch mehr Wasser das zweibasische Salz.

Heintz hat ebenfalls die Verbindungen des Wismuths mit Chlor und mit Jod untersucht. Er analysirte wasserfreies Chlorwismuth und fand dessen Zusammensetzung mit der theoretischen Voraussetzung übereinstimmend.

Das basische Chlorwismuth, welches durch Wasser niedergeschlagen wird, fand er eben so zusammengesetzt wie Arppe. Dagegen erhielt Heintz ein anderes basisches Salz, welches bei der Sublimation des Chlorwismuths in Wasserstoffgas gebildet wurde, und welches sich zwischen dem sublimirten Chlorwismuth ansetzte, von dem sich aber das neutrale Salz verflüchtigen liess, und welches durch die angewandte Hitze nicht verändert wurde. Es wurde eben so zu-

sammengesetzt gefunden, wie das vorhergehende, und es scheint von ähnlicher Art gewesen zu sein, wie das Jacquelain'sche Salz.

Das Jodwismuth erhielt Heintz in einer Atmosphäre von Kohlensäuregas sublimirt. Zuerst ging ein wenig Jod weg, und dann folgte Jodwismuth in Gestalt eines rothbraunen Gases, welches sich zu grünen metallisch glänzenden Flittern condensirte. Die Zusammensetzung $= BiI^3$ und Eigenschaften stimmten ganz mit dem überein, welches auf nassem Wege erhalten wird.

Heintz bemerkt, dass das Wismuthoxyd eine bestimmte Ungeneigtheit hat neutrale Salze zu bilden, und es glückte ihm nicht, irgend ein anderes neutrales Salz zu finden, als das krystallisirte salpetersaure Wismuthoxyd. Aber er hat sich auch nicht viele Mühe gegeben, die Umstände aufzusuchen, welche zur Hervorbringung von denjenigen dieser Verbindungen, deren Existenz vermuthet werden konnte, erforderlich sind.

Schwefelsaures Wismuthoxyd.

Er löste Wismuthoxyd in Schwefelsäure auf und verdunstete die Lösung bis zur Trockne, aber da er *keinen* Punkt bemerken konnte, bei dem ein constantes Product zu erhalten sein würde, so glühete er den Rückstand stärker, bis er gelb geworden war und aufhörte, Schwefelsäure in grösserer Menge zu entwickeln. Hier ist jedoch immer der Punkt zu beobachten, wann die Schwefelsäure einige Grade über ihrem Siedepunkte verdunstet worden ist, wo dann wahrscheinlich die neutrale Verbindung zurückbleibt, und die Säure eine noch bedeutend höhere Temperatur erfordert, um daraus ausgetrieben zu werden. Die Zusammensetzung des Rückstandes

war $= \dddot{\bar{B}}i\dddot{S}$. Er löste sich nicht in Wasser aber wohl in Salpetersäure und in Schwefelsäure.

Versetzt man eine gesättigte Lösung von Wismuthoxyd in Salpetersäure mit Schwefelsäure, so entsteht ein Niederschlag, welcher sich unter einem Mikroscope als aus lauter feinen Nadeln bestehend zeigt. Die sind aus $\dddot{\bar{B}}i\dddot{S}^2 + 3\dot{\bar{H}}$ zusammengesetzt. Der Wassergehalt darin beträgt 7,85 Procent. Man erhält auf diese Weise kein anderes Salz, wie viel Schwefelsäure man auch zusetzen mag. Uebergiesst man es mit Wasser, so zersetzt es sich, und der wohl ausgewaschene Rückstand besteht dann aus $\dddot{\bar{B}}i\dddot{S} + 2\dot{\bar{H}}$.

Doppelsalz mit schwefelsaurem Kali.

Durch Vermischen einer Auflösung von salpetersaurem Wismuthoxyd mit einer Lösung von neutralen oder saurem schwefelsauren Kali im Ueberschuss entsteht ein Niederschlag, welcher ein Doppelsalz ist, welches aus 3 Atomen schwefelsauren Kali's und 1 Atom neutralen schwefelsauren Wismuthoxyds besteht $= 3\dot{K}\dddot{S} + \dddot{\bar{B}}i\dddot{S}^3$. Aus einer möglichst verdünnten Lösung schlägt schwefelsaures Kali ein anderes Salz nieder, dessen Zusammensetzung nicht immer recht constant erhalten wird, sich aber doch so deutlich der Formel $2\dot{K}\dddot{S} + \dddot{\bar{B}}i\dddot{S}^2 + \dot{\bar{H}}$ nähert, dass kein Zweifel übrig bleibt, dass dieses Doppelsalz den Hauptbestandtheil davon ausmacht. Diese beiden Salze werden durch Wasser zersetzt, wobei sie $\dddot{\bar{B}}i\dddot{S} + 2\dot{\bar{H}}$ ungelöst zurücklassen.

Salpetersaures Wismuthoxyd.

Das krystallisirte salpetersaure Wismuthoxyd besteht aus $\dddot{\bar{B}}i\ddot{\bar{N}}^3 + 9\dot{\bar{H}}$, worin der Wassergehalt 16,86 Procent beträgt. Bei der Analyse des ba-

sischen Salzes, welches Wasser daraus abscheidet, bekam er lauter variirende Resultate, nämlich 79 bis 82 Procent Oxyd und 15,10 bis 18,29 Proc. Salpetersäure. Eine deutliche Folge davon, dass nicht die Umstände wahrgenommen wurden, unter denen ein bestimmtes von den mehreren basischen Salzen erhalten worden wäre, welche Salpetersäure mit dem Wismuthoxyd bildet, und von denen hier nur Gemenge erhalten wurden.

Phosphorsaures Wismuthoxyd.

Der Niederschlag, welcher durch phosphorsaures Natron in einer Lösung von salpetersaurem Wismuthoxyd gebildet wird, ist $= \dddot{\bar{B}}i\,\overset{\because}{\bar{\ddot{P}}}$. Er ist ein krystallinisches Pulver, welches in Salpetersäure so schwer auflöslich ist, dass man diese mit Vortheil anwenden kann, um dasselbe auszuwaschen. Es verändert sich nicht durch Wasser, schmilzt nicht, reducirt sich beim Erhitzen in Wasserstoffgas zu Phosphorwismuth, welches in noch stärkerer Hitze einen Theil von seinem Phosphor verliert, welcher davon abdestillirt. Durch Kohlenoxydgas wird es nicht reducirt.

Kohlensaures Wismuthoxyd.

Durch Fällen einer Lösung von salpetersaurem Wismuthoxyd mit kohlensaurem Alkali und Kochen mit der alkalischen Flüssigkeit im Ueberschuss erhält man einen Niederschlag, welcher aus $\dddot{\bar{B}}i\ddot{C}$ besteht. Derselbe löst sich in Salpetersäure und in Salzsäure mit Brausen auf.

Oxalsaures Wismuthoxyd.

Fällt man eine Lösung von salpetersaurem Wismuthoxyd mit Oxalsäure, so erhält man ein oxalsaures Wismuthoxyd, welches ein Paar Mal mit Wasser ausgekocht und dann mit siedendem Wasser ausgewaschen werden muss, um es von Salpetersäure zu befreien. Dann bildet es ein

weisses, krystallinisches Pulver, welches sich in Salzsäure auflöst, aber wenig in Salpetersäure. Zwischen + 200° und + 240° wird es zersetzt, wobei es nur Kohlensäure gibt, wenn es rein war. (Vom Rückstand ist nicht die Rede.) Es besteht aus $2\dddot{\bar{B}}i\dddot{\bar{C}}^3 + 3\dot{H}$, worin der Wassergehalt 4,08 Procent beträgt. Heintz glaubt, dass das zuerst sich niederschlagende Salz $= \dddot{\bar{B}}i\dddot{\bar{C}}^3$ sei, welches nachher durch das Kochen und Waschen in siedendem Wasser in dieses verwandelt wurde.

Wismuthsalze von Arsenik zu befreien.

Stromeyer*) gibt an, dass wenn man krystallisirtes salpetersaures Wismuthoxyd zu Pulver zerreibt und dieses mit starker Salpetersäure auswäscht, alles Arsenik daraus ausgezogen wird.

Kupfersalze. Kupferchlorid mit Schwefelquecksilber.

Rammelsberg**) hat eine Verbindung beschrieben, welche durch Vermischung einer siedenden Auflösung von Kupferchlorid mit frisch durch Schwefelwasserstoff gefälltem Schwefelquecksilber, $\acute{H}g$, erhalten wird, wodurch sich dieses in einen orangegelben Körper verwandelt, der sich durch fortgesetztes Kochen nicht weiter mehr verändert. Er wurde zusammengesetzt gefunden aus:

Dithioniger Säure	5,01
Schwefel . . .	13,09
Chlor	9,13
Kupfer	16,02
Quecksilber . .	57,04.

Rammelsberg hält ihn für ein Gemenge von 2 Atomen schwefelbasischem Quecksilberchlorid ($Hg\bar{C}l + \acute{H}g$) mit 3 Atomen Schwefelkupfer,

*) Archiv d. Pharm. XXXIX, 165.

**) Poggend. Ann. LXI, 401.

$\acute{C}u$, ein wenig freiem Schwefel, und 17,81 Procent von einem von ihm früher dargestellten dithionigsauren Doppelsalze $= 3\ddot{H}g\bar{S} + 5\dot{C}u\bar{S}$.

Beim Erhitzen schmilzt er, und darauf gibt er Schwefel, Quecksilberchlorid und zuletzt Zinnober. Der Rückstand ist dann fest. Er wird nicht von Salzsäure angegriffen, aber von Salpetersäure wird er mit Zurücklassung von Schwefel aufgelöst. Durch Kali wird er schwarz, und die Flüssigkeit enthält dann Chlorkalium und dithionsaures Kali.

Die Kupferchloridlösung, woraus dieser Körper niedergeschlagen wurde, ist braun und scheidet beim Vermischen mit Wasser Chlorür ab. Ausserdem enthält sie Quecksilberchlorid, aber keine Schwefelsäure.

Schwefelsaures Kupferoxyd.

Ich führte im vorigen Jahresberichte, S. 226, einige vorläufig mitgetheilte Angaben über die Zusammensetzung basischer Salze von Kupferoxyd mit Schwefelsäure an. Denham Smith *) hat nun seine Versuche darüber ausführlich mitgetheilt.

Werden 2 Atomgewichte schwefelsaures Kupferoxyd in Wasser aufgelöst und die Lösung mit 1 Atomgewicht Zinkoxyd gekocht, so entsteht ein grüner Niederschlag, welcher aus $\dot{C}u^5\dddot{S} + 2\dot{H}$ besteht.

Wird ein, mit Kali im Ueberschuss aus 1 Theil schwefelsauren Kupferoxyds gefälltes Kupferoxyd mit einer Lösung von 1 Th. desselben Salzes gekocht, so bekommt man dasselbe Salz.

Fällt man eine Lösung von schwefelsaurem

*) Lond. and Ed. Phil. Mag. XXIII, 196.

Kupferoxyd mit kaustischem Kali so genau aus, dass in der Flüssigkeit kein Kupferoxyd zurückbleibt, oder fällt man eine Lösung von diesem Salze unvollständig mit kohlensaurem Natron; so ist der Niederschlag $= \dot{C}u^4 \dddot{S} + 3\dot{H}$.

Dieses Salz wird blassblau und mit 5 Atomen Wasser erhalten, wenn die Lösung, welche mit kaustischem Kali gefällt werden soll, sehr verdünnt ist und das Alkali in der Quantität hinzugesetzt wird, welche zur Ausfällung des Kupferoxyds erforderlich ist, und so dass die Flüssigkeit gerade bemerkbar alkalisch reagirt.

Setzt man kaustisches Kali zu einer nicht verdünnten Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd bis zu einem geringen Ueberschusse, so erhält man einen hellblauen Niederschlag $= \dot{C}u^5 \dddot{S} + 6\dot{H}$, welcher auf einem Sandbade 2 Atome Wasser verliert und olivengrün wird.

Kane's Salz $= \dot{C}u^8 \dddot{S}$ hat Smith nicht hervorbringen können. Er schliesst seine Abhandlung mit wichtigen Einwürfen gegen Graham's und Kane's Ansichten von diesen Verbindungen, in Betreff welcher ich jedoch auf die Abhandlung verweisen muss.

Kohlensaures Kupferoxyd.

Ueber kohlensaures Kupferoxyd sind Versuche von Brunner*) und von Favre**) mitgetheilt worden.

Brunner fand, dass das in der Kälte gefällte blaue kohlensaure Kupferoxyd aus $\dot{C}u^2 \ddot{C} + 2\dot{H}$ besteht, und dass es unter Wasser in erhöhter

*) L'Institut, No. 547. p. 214.

**) Ann. de Ch. et de Phys. X, 116.

Temperatur, die aber nicht bis zum Sieden gehen darf, grün wird, zusammen sinkt und sich körnt, ohne eine Spur Kohlensäure zu verlieren. Aber es verliert dabei 1 Atom Wasser und wird $\dot{C}u^2\ddot{C} + \dot{H}$. Wird es mit Wasser gekocht, so geht Kohlensäuregas davon weg, wodurch es braun und nachher schwarz wird. Am Ende geht diese Entwickelung von Kohlensäure sehr langsam vor sich. Brunner hält es für ein Gemenge von Oxyd mit noch unverändertem $\dot{C}u^2\ddot{C}$.

Favre hat dieselben Verbindungen untersucht, *aber er* hat bei der Redaction seiner Versuche den merkwürdigen Irrthum begangen, dass er für die grüne Verbindung zwei Reihen von Analysen angibt, welche die Zusammensetzung von der blauen nach Brunner geben, und daraus schliesst er, dass die grüne $= \dot{C}u^2\ddot{C} + 2\dot{H}$ und die blaue $\dot{C}u^2\ddot{C} + 3\dot{H}$ sei.

Brunner's Zahlen stimmen für die grüne Verbindung völlig mit den meinigen überein.

Aber Favre hat eine neue Verbindung entdeckt, welche erhalten wird, wenn man kohlensaures Kupferoxyd in kohlensaurem Ammoniak auflöst und die Lösung mit ihrem doppelten Gewicht Alkohol verdünnt, worauf man sie sich selbst überlässt. Nach 12 Stunden hat sich das Salz abgesetzt in langen dunkelblauen Nadeln, welche $\dot{C}u\ddot{C} + NH^5$ sind, und welche durch Wasser zersetzt werden, mit Zurücklassung von grünem kohlensauren Kupferoxyd. Beim gelinden Erhitzen in einer Retorte gibt es bei $+ 200^{\circ}$ kohlensaures Ammoniumoxyd, Kupfer, Kupferoxydul und ein wenig Stickgas.

Essigsaures Kupferoxyd mit Quecksilberchlorid.

Wöhler*) hat gefunden, dass wenn man in der Kälte gesättigte Lösungen von Quecksilberchlorid und essigsaurem Kupferoxyd vermischt und das Gemische in einem offenen Gefässe stehen lässt, daraus ein Doppelsalz in tief blauen, aus feinen Nadeln zusammengesetzten Halbkugeln anschiesst. Das Salz besteht nach Hütteroth's Analyse aus $\dot{C}u\bar{A}c + 2HgCl$. Es ist unlöslich in kaltem Wasser. Siedendes Wasser zieht daraus Quecksilberchlorid und ein wenig essigsaures Kupferoxyd aus, mit Zurücklassung eines basischen Kupferoxydsalzes.

Quecksilbersalze. Quecksilberchlorid.

Im Jahresberichte 1844, S. 66, machte ich auf einige Verhältnisse des Quecksilberoxyds aufmerksam, je nachdem es auf trocknem oder nassem Wege bereitet worden ist, welche zwei isomerische Modificationen auszuweisen schienen, gleichwie beim Schwefelquecksilber und Quecksilberjodid. Diese Ansicht ist nun von Millon**) bestätigt worden, welcher fand, dass das mit kaustischem Kali gefällte gelbe Oxyd durch Digestion mit einer Lösung von dem Chlorid ein gelbes basisches Salz bildet, dass aber das rothe Oxyd ein schwarzes Salz liefert, während aber beide eine gleiche Zusammensetzung haben. Dabei geschieht es, dass wenn man die geringste Quantität von dem schwarzen Salze oder von dem rothen Oxyd bei der Bereitung des gelben Salzes zusetzt, sich alles in das schwarze Salz verwandelt.

Auch Roucher***) hat dieselben basischen

*) Privatim mitgetheilt.

**) L'Institut, No 564, p. 346.

***) Das. p. 347.

Chloride und ausserdem ein drittes beobachtet, welches weiss und krystallinisch sein soll, aber er hat die Zusammensetzung desselben nicht bestimmt. Durch reines Wasser wird es braun, aber weit schwieriger durch wasserfreien Alkohol.

Doppelsalz mit zweifach-chromsaurem Kali.

Millon fand ausserdem, dass wenn man in der Kälte gesättigte Lösungen gleicher Atomgewichte von Quecksilberchlorid und zweifach-chromsaurem Kali warm vermischt und dann erkalten lässt, sich daraus schöne rothe Krystalle absetzen, in sternförmigen Gruppen von rechtwinkligen Prismen mit 4seitiger Zuspitzung. Das Salz besteht aus $\dot{K}\ddot{C}r^2 + HgCl$, gibt ein gelbes Pulver und beim Erhitzen sublimirtes Chlorid. Aether und Alkohol ziehen daraus Chlorid aus und lassen das Kalisalz zurück.

Quecksilberjodid.

Millon fand auch, dass Quecksilberchlorid in einer Lösung durch Jod zersetzt wird, indem sich Jodid niederschlägt und Chlorjod hervorgebracht wird. Dagegen wird das Jodid beim Erhitzen in Chlorgas zersetzt, indem sich dann, unter Entwickelung von Jod, Quecksilberchlorid bildet.

Selmi *) hat darauf aufmerksam gemacht, dass sich das Quecksilberjodid in allen seinen Lösungen in der gelben Modification befindet, von der auch diese gelb sind. Löst man das Jodid in Alkohol auf und tropft man diese Lösung in kaltes Wasser, so schlägt es sich gelb nieder. Ist dagegen das Wasser bis zu einem gewissen Grade erwärmt worden, so ist der Niederschlag roth gefärbt. Man erhält das Jodid zuweilen aus

*) L'Institut, No 534, p. 102.

der Alkohollösung selbst gelb angeschossen. Die Doppelsalze schiessen häufig gelb an und werden nachher roth. Löst man das Jodid in einer Lösung von Chlorid, so krystallisiren sie zusammen daraus sehr häufig gelb aus, aber die Krystalle werden nachher mit der Zeit roth und sogleich, wenn man sie zerstösst.

Silbersalze. Cyansilber. Glassford und Napier*) haben Versuche mit dem Sibercyanid angestellt. Um es rein zu erhalten, empfehlen sie, dass man eine Lösung von Kaliumsilbercyanid mit salpetersaurem Silberoxyd niederschlägt, indem alle fremden Stoffe, welche dieses Doppelsalz enthalten kann, z. B. Kaliumeisencyanür oder Chlorverbindungen, in der Flüssigkeit aufgelöst bleiben, wenn man die Fällung nicht gar zu weit fortsetzt.

Das Cyanid wird über + 125° braun, so wie auch wenn man es dem Sonnenlichte aussetzt. Mit dem gleichen Volum Wasser verdünnte Schwefelsäure zersetzt es im Sieden mit Entwickelung von Cyanwasserstoffsäure. Salpetersäure wirkt nicht darauf. Salzsäure bildet damit Chlorsilber und Cyanwasserstoffsäure. Im Sieden löst es sich in concentrirten Lösungen der Chlorüre von Alkalien und von alkalischen Erden. Es löst sich in Kaliumeisencyanür und man kann aus dieser Lösung ein oder einige bestimmte Salze erhalten, die aber nicht genauer untersucht worden sind. Es wird auch von dithionsaurem Natron aufgelöst, worauf die Lösung beim Verdunsten ein krystallisirtes Salz liefert.

Sie haben gefunden, dass das Doppelsalz da-

*) Lond. and Ed. Phil. Mag. XXV, 66.

von mit Cyankalium nach dem Verdunsten, ausser den gewöhnlichen Krystallen in sechsseitigen Blättern, kleine rhombische Prismen gibt. Die ersteren sind wasserfreies K€y + Ag€y, und die letztere enthalten 1 Atom oder 4,34 Procent Wasser K€y + Ag€y + H. Die Krystalle lösen sich in 8 Theilen kalten und in 1 Th. siedenden Wassers, vertragen das Kochen, verändern sich nicht in der Luft, werden aber im Sonnenlichte äusserst leicht braun.

Die Lösung dieses Salzes gibt mit:
Schwefelsaurem Manganoxydul keinen Niederschlag.
Eisenoxydulsalzen einen braunweissen „
Eisenoxydsalzen einen braungelben „
Kobaltsalzen einen rothen sich ins Violette ziehenden Niederschlag,
Zinksalzen einen weissen „
Zinnoxydulsalz einen gelbweissen „
Bleisalzen einen weissen „
Kupferoxydsalzen einen hellgrünen „
Quecksilberchlorid einen weissen „

Das von Liebig hervorgebrachte Doppelsalz von Chlorsilber und Cyankalium haben sie nicht darstellen können. Silbereisencyanür wird von Cyankalium aufgelöst, und waren die Proportionen richtig, so erhält man Kaliumsilbercyanid und Kaliumeisencyanür in getrennten Krystallen. Eine ähnliche Wirkung übt Cyankalium auf Silbereisencyanid aus.

Kohlensaures Silberoxyd-Amomniak.

Ich habe gefunden *), dass sich kohlensaures Silberoxyd sehr leicht und ohne Farbe in kaustischem Ammoniak auflöst, und dass dann Alkohol

*) Öfversigt af K. V. Akad. Förhandl. 1844. p. 203.

aus dieser Lösung ein weisses krystallinisches Salz niederschlägt, welches kohlensaures Silberoxyd-Ammoniak ist. Wird der Alkohol oben auf die Lösung gegossen, und damit an einem kalten Orte stehen gelassen, so schiesst dasselbe schwierig an den Berührungsflächen der Flüssigkeiten in rhombischen Blättern an. Ich versuchte zur leichteren Krystallisirung desselben einen Theil mit Alkohol auszufällen und dann durch Erwärmung der Flüssigkeit dasselbe wieder darin aufzulösen. Dies fand zwar statt, aber dabei bildete sich zugleich auch das gefährliche Berthollet'sche Knallsilber, welches sich den Krystallen einmengte, die nachher daraus anschossen. Das Salz wird in der Luft zerstört und lässt gelbes kohlensaures Silberoxyd zurück. Es ist äusserst leicht in Wasser auflöslich, und die Lösung schiesst, wenn man sie der freiwilligen Verdunstung überlässt, an der Oberfläche an, aber dabei geht gleichzeitig Ammoniak von dem Salze weg, so dass man eine gelbe krystallinische Kruste von kohlensaurem Silberoxyd erhält. Es ist unlöslich in Alkohol, aber ammoniakfreier Alkohol zieht daraus Ammoniak aus und lässt kohlensaures Silberoxyd zurück.

Goldsalze. Cyanür.

Glassford und Napier*) haben das Goldcyanür und dessen Doppelsalz mit Cyankalium studirt, aber da Himly's Versuche (Jahresb. 1844, S. 223) diesen Gegenstand weit vollständiger aufgeklärt haben, so übergehe ich hier ihre Versuche. Dasselbe gilt von Jewreinow's**) Versuchen über diese Verbindungen.

---

*) L. and. E. Phil. Mag. XXV, 56.
**) Pharmac. Centralblatt, 1844, S. 250.

Platinsalze. Kalium-Platinrhodanid.

Claus*) hat ein Doppelsalz von Rhodankalium mit Platinrhodanid, eine früher ganz unbekannte Verbindung, hervorgebracht. Es wurde auf die Weise erhalten, dass er Platinsalmiak im Sieden in einer concentrirten Lösung von Rhodankalium auflöste. Beim Erkalten schoss dann das Doppelsalz aus der Lösung in schönen zinnoberrothen Krystallen an, welche aus 1 Atom Rhodankalium und 1 Atom Platinrhodanid bestehen. Iridium gab ein ähnliches, aber weniger schön gefärbtes Salz.

Die Oxyde von Iridium, Osmium und Rhodium werden von Rhodanwasserstoffsäure aufgelöst, die Lösungen aber lassen zerfliessliche Massen zurück, die sich ausserdem leicht zersetzen.

Iridiumsesquichlorür.

Claus fand ferner, dass sich Kalium-Iridiumchlorid, wenn man es mit 8 Theilen Wasser anrührt und darin durch schwefligsaures Gas, welches hineingeleitet wird, zersetzt, ganz darin auflöst, und dass sich, wenn man dann die freie Säure in der noch warmen Lösung genau mit Kali sättigt, Kalium-Iridiumsesquichlorür in kleinen augitförmigen Krystallen daraus absetzt, welche gleich nach ihrer Bildung sehr glänzend sind und in Roth und Grün spielen. Dieses Salz besteht nach seiner Analyse aus 3KCl + Ir Cl³. Es ist leicht löslich in Wasser. Wird die Säure nicht mit Alkali gesättigt, sondern die Lösung verdunstet, so schiesst daraus ein braunes Salz an, gemengt mit einem blassrothen und einem farblosen (schwefligsauren), welche noch nicht hinreichend untersucht worden sind.

---

*) Öfversigt af K. V. Acad. Förhandl. II, 2.

Doppelsalze von Iridium und Osmiumchlorid mit Chlorkalium, behandelt mit schwefliger Säure.

Fremy's Entdeckung, Osmium und Iridium in ihren Doppelsalzen durch schweflige Säure zu scheiden, ist allerdings sehr anwendbar, um einen grossen Theil von dem Osmiumsalze zu scheiden, welches häufig in erstaunlicher Quantität darin enthalten sein kann, ohne dass es aus der Farbe des Salzes erkannt wird, aber man darf nicht glauben, dass sie eine quantitative Scheidungsmethode wäre. Ich habe beide Salze für sich mit schwefliger Säure behandelt und gefunden, dass sie sich beide dadurch ganz gleich zersetzen, und dass dies nur ungleich leicht geschieht. Das Iridiumsalz wird zuerst zersetzt und aufgelöst, und zersetzt man es nicht völlig, sondern unterbricht die Zersetzung, wenn der Rückstand noch stark dunkelbraun ist, so möchte ich glauben, dass man den aufgelösten Theil frei von Osmium erhält, aber ich habe dies nicht geprüft. Setzt man die Zersetzung fort, bis der Rückstand schön roth ist, so erhält man das unaufgelöste Osmiumsalz frei von Iridium, aber in der Lösung ist viel Osmiumsesquichlorür aufgelöst enthalten.

Zersetzt man die reinen Salze für sich und unterwirft man sie dann derselben Behandlung, so zeigen sie eine bewundernswürdige Aehnlichkeit, so dass man wohl glauben könnte, dass man es mit einerlei Metall zu thun hätte. Die Osmiumlösung wird jedoch durch die schweflige Säure, wenn diese im Ueberschuss vorhanden ist, fast farblos, aber sie nimmt beim Verdunsten die braune Farbe wieder an. Das farblose, schwefligsaure Doppelsalz von Iridium hat grosse Neigung, regelmässig anzuschiessen. Es ist jedoch für sich schwerlöslich; das von Osmium ist viel schwerer

löslich und nimmt gern Pulverform an. Die Sesquichlorürsalze sind beide braun und krystallisiren erst bei der freiwilligen Verdunstung sehr concentrirter Lösungen unregelmässig und schwierig.

Die schweflige Säure macht jedoch diese Reduction zu Sesquichlorür sehr verwickelt, in Folge der schwefligsauren Doppelsalze, welche sich einmengen. Ich habe daher eine andere Methode versucht, hauptsächlich in der Absicht, um das Ruthenium abscheiden zu können, dessen Sesquichlorür-Doppelsalz in Alkohol auflöslich ist. Das *Chlorid*-Doppelsalz wurde mit Wasser bei $+60^0$ bis $+80^0$ digerirt und frisch gefälltes Quecksilberchlorür in kleinen Portionen nach einander hinzugesetzt. — Das Doppelsalz wird in dem Maasse aufgelöst, als es sich dadurch zersetzt, und wenn man sieht, dass sich alles Salz aufgelöst hat und noch ein wenig Quecksilberchlorür ungelöst ist, so wird filtrirt. Setzt man das Quecksilbersalz im Ueberschuss hinzu und kocht, so wird das aufgelöste Salz zu Chlorür reducirt, und zuletzt bleibt auch davon sehr wenig übrig, so dass man einen schwarzen, pulverförmigen Niederschlag von Iridium oder Osmium erhält, verbunden mit einem bestimmten Atomverhältnisse Quecksilber. Davon entsteht auch immer etwas, wenn der Versuch mit aller Sorgfalt ausgeführt und nicht zu weit getrieben wird. Verdunstet man die braune Sesquichlorürlösung durch Verdunsten, im Fall dies erforderlich ist, und tropft man sie dann in Alkohol, so schlägt sich das Sesquichlorür-Doppelsalz von Iridium oder von Osmium, frei von Ruthenium, nieder, oder beide gemengt, wenn sie zugleich vorhanden waren. In dem Alkohol blei-

ben Quecksilberchlorid und das Rutheniumsesquichlorür-Doppelsalz aufgelöst, welches letztere nach gelindem Glühen des Salzes zurückbleibt.

In Betreff der dunklen Farbe, welche die Doppelsalze des Iridiumsesquichlorürs häufig erhalten, und welche Claus der Gegenwart von Ruthenium zuschreibt, so ist dieses doch nicht immer die Ursache davon. Das Kalium-Iridiumchlorid wird in einer Lösung in Wasser durch fortgesetztes Sieden zersetzt, die dabei weggehenden Dämpfe haben einen schwachen Geruch nach Chlor und man erhält eine äusserst dunkel gefärbte Lösung, welche sehr wenig von dem Chlorid-Doppelsalze absetzt, und es wird dann durch Alkohol bald mit brauner und bald mit grünlicher (von Braun und Blau) Farbe niedergeschlagen; der Niederschlag löst sich leicht in Wasser und giebt ein schmierig krystallisirendes, braunes oder blaues Salz, wahrscheinlich ein Tripelsalz von Sesquichlorür und Chlorid mit Chlorkalium.

Uransalze. Peligot*) hat seine Untersuchungen über die Verbindungen des Urans fortgesetzt. Nachdem er zuerst erklärt hatte, dass die höheren schwefelsauren Salze von Uranoxyd, welche ich in dem Jahresberichte 1843, S. 121, angeführt habe, nicht erhalten werden könnten, hat er doch das eine davon, nämlich $\ddot{U}\dot{S}^2$ dargestellt, angeschossen aus einer viel saureren Mutterlauge, als ich angewandt hatte, und er befreite es davon auf einem Ziegelsteine im Exsiccator. Es wurde aus $\ddot{U}\dot{S}^2 + \dot{H}$ zusammengesetzt gefunden. In Betreff von $\ddot{U}\dot{S}^3$

*) Ann. de Ch. et de Phys. XII, 557.

erklärt er, dass er es nicht habe darstellen können und glaubt, dass es nicht existire.

Zweifach-schwefelsaures Methyloxyd wurde mit Uranoxyd gesättigt und verdunstet, wobei ein Syrup zurückblieb, der erst nach mehreren Monaten in einer sehr trocknen Luft Krystalle gab. Das Salz ist zerfliesslich. Wenn $\dot{M}e$ Methyloxyd bedeutet, so kann die Formel für seine Zusammensetzung mit $\dot{M}e\dddot{S} + \ddot{\bar{U}}\dddot{S} + \dot{\bar{H}}$ ausgedrückt werden.

Weinsaures Uranoxyd wird erhalten, wenn man Uranoxyd bis zur Sättigung in Weinsäure auflöst und die Lösung zur Krystallisation verdunstet. Durch Krystallisation beim Erkalten und durch freiwillige Verdunstung wird das Salz mit verschiedenen Wassergehalten erhalten. Das wasserfreie Salz besteht aus $\ddot{\bar{U}}\,\overline{Tr}$. Das in der Wärme angeschossene enthält 1 und das andere 2 Atome Wasser, wovon 1 bei + 150° weggeht. Aber das zurückbleibende Atom lässt sich noch nicht einmal bei + 200° daraus entfernen.

Weinsaures Uranoxyd-Antimonoxyd schlägt sich in der Kälte gelatinös und gelb nieder, wenn man eine Lösung von salpetersaurem Uranoxyd mit einer Lösung von weinsaurem Antimonoxyd-Kali vermischt. Werden siedende Lösungen von 1 Theil salpetersaurem Uranoxyd und 3 Th. weinsauren Antimonoxyd-Kali's vermischt, so setzt sich daraus beim Erkalten eine Masse von seideglänzenden, strahligen, gelben Krystallen ab, welche sich mit kaltem Wasser sehr wohl auswaschen lassen. Das Salz besteht aus $\ddot{\bar{U}}\,\overline{Tr} + \dddot{\bar{S}}b\,\overline{Tr} + 9\dot{\bar{H}}$, aber nach dem Trocknen im luftleeren Raume ent-

hält es 2 Atome Wasser. Bei +200° wird es metamorphosirt, indem es 4 Atome Wasser auf die Weise verliert, welche bei weinsauren Antimonoxyd-Doppelsalzen gewöhnlich ist. Inzwischen wurde bei der Analyse des so veränderten Doppelsalzes ½ mal so viel Wasserstoff erhalten, als der Versuch hätte geben dürfen.

Antimonsalze. Tartarus antimonialis.

Schweitzer *) hat Versuche mit weinsaurem Antimonoxyd-Kali in der Absicht angestellt, um auszumitteln, welche von den vorgeschlagenen Formeln für die Zusammensetzung desselben als am richtigsten anzusehen sei, ob $\dot{K}\ddot{\overline{T}}r + \dddot{S}b\ddot{\overline{T}}r$ oder $\dot{K}\ddot{\overline{T}}r + \dddot{S}b\ddot{\overline{T}}r^3 + \dot{K}\dddot{S}b$. Er fand dass Ammoniak das Antimonoxyd daraus niederschlägt und $\dot{N}H^4\ddot{\overline{T}}r + \dot{K}\ddot{\overline{T}}r$ bildet, und dass Salpetersäure $\dddot{S}b\ddot{\overline{T}}r$ dadurch daraus abscheidet, dass sich Salpeter und $\dot{K}\ddot{\overline{T}}r^2$ bilden, womit weinsaures Antimonoxyd keine Verbindung eingeht. Er gibt daher der ersteren und angenommenen Ansicht den Vorzug.

Chromsalze.

Peligot **) hat das von Moberg (Jahresb. 1844, S. 219) entdeckte Chromchlorür untersucht. Er gibt unrichtig an, dass Moberg die Zusammensetzung desselben nicht ausgemittelt hätte, und erklärt durch Zeugen bestätigen zu können, dass er es ein ganzes Jahr früher entdeckt habe, als Moberg's Arbeit herausgegeben worden wäre. Es klingt wunderbar genug, wenn Jemand, der die kleinste neue Beobachtung sogleich in der nächsten Versammlung der französischen Academie der Wissenschaften an seinen Namen hängt,

---

*) Journ. f. pract. Chem. XXXIII, 470.

**) Ann. de Ch. et de Phys. XII, 528.

ein fast dreijähriges Geheimniss aus einer so capitalen Entdeckung, wie diese, macht.

Peligot fand, dass man, wenn Chromchlorid aus Chromoxyd und Kohle durch Glühen in Chlorgas bereitet wird, bei einem Punkte, wo noch nicht alles Chromoxyd zersetzt worden ist, nach beendigter Operation in dem Gemenge von Kohle und Chromoxyd feine weisse Nadeln bekommt, welche Chromchlorür sind, und welche sich unter Entwickelung von Wärme mit blauer Farbe auflösen. Inzwischen fand er Moberg's Bereitungsmethode, durch Reduction des Chlorids mit Wasserstoffgas, doch anwendbarer. Will man in diesem Falle das Chlorür ohne alle Einmengung von neugebildetem Chromoxyd erhalten, so muss das Wasserstoffgas nicht allein trocken sein, sondern auch frei von allem eingemengten Sauerstoffgas. Er leitete daher sein Wasserstoffgas über glühendes Kupfer und trocknete es dann über concentrirte Schwefelsäure und über Chlorcalcium.

Das zu diesem Chlorür reducirte Chlorid bildete eine zusammengewebte weisse Masse, die sich bei Abschluss der Luft in luftfreiem Wasser mit blauer Farbe auflöst, welche aber mit ausserordentlicher Begierde Sauerstoff einsaugt und grün wird. Er fand die Zusammensetzung desselben gleichwie Moberg (Jahresb. 1844 S. 232) = CrCl.

Chromchlorid.

Eine recht merkwürdige Eigenschaft dieses Chlorürs besteht darin, dass das indifferente Chromchlorid, welches ganze Monate lang unter Wasser liegen kann, ohne dass sich mehr als eine Spur davon auflöst, wenn man es mit einer, selbst äusserst schwachen Lösung von dem Chlorür übergiesst, sich aus dieser Modification in die lösliche

mit einer solchen Schnelligkeit verwandelt, dass es sich sogleich mit Wärme-Entwickelung auflöst. Dies ist eine rein katalytische Wirkung, weil sie auf verhältnissmässig grosse Quantitäten von dem indifferenten Chlorid ausgeübt wird. Die Entwickelung von Wärme gehört der raschen Vereinigung des Chlorids mit Krystallwasser an. Peligot fand nämlich, dass diese Lösung des Chlorids, wenn man sie im luftleeren Raume verdunstet, körnige Krystalle gibt, welche aus $CrCl^3 + 12\dot{H}$ bestehen, worin der Wassergehalt 39 Procent beträgt. Als er das aus chromsaurem Bleioxyd mit Salzsäure und Alkohol gebildete Chromchlorid verdunstete, so bekam er keine Krystalle, sondern eine trockne grüne Masse, welche 6 Atome Krystallwasser enthielt, aber sich mit Entwickelung von Wärme in Wasser auflöste. Diese beiden Salze sind zerfliesslich.

Wir kommen aber wieder auf die Lösung des Chlorürs zurück. Wird sie mit Salmiak vermischt, so färbt sie sich durch Oxydation roth. (Chlorid-Doppelsalz, welches weiter unten angeführt werden soll.)

Kali schlägt daraus, wie bereits angeführt wurde, unter Entwickelung von Wasserstoffgas Oxyd-Oxydul nieder.

Schwefelkalium, $\acute{K}$, fällt schwarzes $\acute{Cr}$ aus, welches im Ueberschuss des Fällungsmittels unauflöslich ist. Chromsaures Kali scheidet daraus einen braunen Körper ab, welcher $\dot{Cr}$ ist, und welcher sich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels mit grüner Farbe wieder auflöst. Sie schlägt Calomel aus einer Lösung von Queck-

silberchlorid und Kupferchlorür aus einer Lösung von Kupferchlorid nieder, u. s. w.

Chromcyanür.

Ich habe gefunden, dass Cyankalium aus dem Chlorür Chromcyanür mit weisser Farbe niederschlägt, welches in einem Ueberschuss von Cyankalium unauflöslich ist.

Essigsaures Chromoxydul.

Peligot fand ferner, dass, wenn man verdünnte luftfreie Lösungen von dem Chlorür und von essigsaurem Natron zu gleichen Atomgewichten vermischt, das Gemische sich roth färbt und nach einer Weile kleine rothe Krystalle von essigsaurem Chromoxydul absetzt, welche niederfallen, und welche nach dem Aufsammeln auf einem Filtrum in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas oder Kohlensäuregas gewaschen werden müssen. Das Wasser dazu muss durch Aufkochen von Luft befreit und auf + 50° wieder erkaltet sein. Was sich während der Zeit oxydirt, wird jedoch von dem Waschwasser mit grüner Farbe aufgelöst und damit weggeführt. Dieses Salz besteht aus: $\dot{C}r\bar{A}c + \dot{H}$.

Es ist sowohl in Wasser als auch in Alkohol wenig auflöslich, und es oxydirt sich selbst in einer trocknen Luft zu einem in Wasser löslichen Pulver = $\ddot{\bar{C}}r\bar{A}c^2$.

Schwefelsaures Chromoxydul-Kali.

Wird Chromchlorür in einer Lösung von schwefelsaurem Kali aufgelöst und die Lösung mit luftfreiem Alkohol vermischt, bis sich ein Niederschlag zu bilden anfängt, und die Flasche dann wohl verschlossen, so setzen sich daraus im Laufe einiger Wochen blaue rhombische Prismen ab. Diese bestehen aus $\dot{K}\dddot{S} + \dot{C}r\dddot{S} + 6\dot{H}$. Das Salz wird in der Luft sogleich grün.

Ich habe gefunden *), dass beim Fällen der blauen Salze von Chromoxyd mit kohlensaurem Ammoniak in geringen Ueberschuss kohlensaures Chromoxyd in der blauen Modification erhalten wird. Löst man dieses in kalter Salzsäure auf, was langsam stattfindet, so erhält man blaues Chromchlorid in Lösung, deren Verdunstung im Exsiccator ich nicht versucht habe. In gelinder Wärme wird sie sogleich grün.

Doppelsalze von Chromchlorid.

Wird eine Lösung von zweifach-chromsaurem Kali, Natron oder Ammoniumoxyd mit Salzsäure und wenig Alkohol versetzt, und diese Flüssigkeit im Wasserbade bis zur Trockne verdunstet, wobei es Salzsäure sein muss, was zuletzt weggeht, so bleibt eine rothe, sich stark in's Violette ziehende Salzmasse zurück, welche aus R€l +€r€l^5 besteht, und welche also ein Doppelsalz von beiden Chlorverbindungen ist. Sie löst sich mit rothvioletter Farbe in wenig Wasser, aber diese Farbe geht in wenig Minuten in Grün über, und bei einer freiwilligen Verdunstung der Lösung schiesst daraus das alkalische Chlorür an, um dessen Krystalle das Chromchlorid einen grünen Syrup bildet. Durch Verdunstung im Wasserbade wird daraus das Doppelsalz sehr unvollständig wiedergebildet, wenn nicht Salzsäure hinzugesetzt wird. Die Salze zerfliessen und zersetzen sich in der Luft.

Werden sie in trockner Form mit wasserfreiem Alkohol behandelt, so löst dieser daraus grünes Chlorid auf, und das Ungelöste zerfällt zu einem schön rosenrothen Krystallmehl, welches auf ein

*) Öfversigt af K. V. Acad. Förhandl. 1844. S. 206.

Filtrum genommen, mit wasserfreiem Alkohol gewaschen und in der Wärme getrocknet wird. Diese Salze bestehen aus $3 R Cl + Cr Cl^3$. Sie lassen sich in einer trocknen Flasche gut aufbewahren, aber in der Luft verwandeln sie sich langsam in eine von zerfliesslichem grünen Chromchlorid durchfeuchtete Masse von dem alkalischen Salze. In Wasser lösen sie sich mit gelbrother Farbe auf, welche in wenig Augenblicken in Grün übergeht.

Fremy *) hat das rosenrothe Kaliumsalz geschmolzen erhalten, als er neutrales chromsaures *Kali* mit Kohlenpulver vermischte und das Gemenge in Chlorgas glühete. Dadurch bekam er Kohlenoxydgas, sublimirtes Chromchlorid und das geschmolzene Salz als Rückstand. Er analysirte es nicht, und behauptet dass es nicht auf nassem Wege gebildet werden könne, weil es auf die angeführte Weise durch Wasser zersetzt werde.

Chromcyanid.

Chromcyanid ist bis jetzt unbekannt gewesen. Ich **) habe es erhalten, indem ich Chromchlorid in eine Lösung von eisenfreiem Cyankalium tropfte, wobei es sich grauweiss niederschlägt, ohne sich sichtbar in der farblosen Flüssigkeit aufzulösen. Tropft man umgekehrt Cyankalium in das Chlorid, so löst sich der Niederschlag lange Zeit mit unveränderter grüner Farbe wieder auf. Ist die Lösung warm, so löst sie mehr von dem Cyanid, als in der Kälte auf; dasselbe geschieht mit einer blauen Lösung von Chromalaun, welcher dabei sogleich grün wird. Zuletzt lässt es sich jedoch

*) Ann. de Chem. et de Phys. XII, 460.

**) Öfversigt af K. V. Acad. Förhandl. 1844. p. 207.

völlig ausfällen. Nach dem Aufsammeln ist es blaugrau, und nach dem Waschen und Trocknen hat es noch dieselbe Farbe, aber etwas dunkler. Setzt man eine Lösung von Cyankalium zu der Lösung des Chromchlorids in Alkohol, welche bei der Zersetzung des Doppelsalzes erhalten wird, so schlägt sich daraus ein gelatinöses, dunkel violettes Chromcyanid nieder, welches nach dem Waschen und Trocknen schwarz ist und einen glasigen Bruch hat, aber ein graublaues Pulver gibt, wie das im Wasser gefällte.

Kalium-Chromcyanid.

Das Chromcyanid kann bei Luftabschluss geglüht werden, ohne dass es sich zersetzt. Das schwarze, auf dem Bruch glasige behält beim Glühen in Wasserstoffgas seine Farbe und seinen glasigen Bruch. Es löst sich im Sieden mit grüner Farbe in Salzsäure auf und wird durch Ammoniak blaugrau daraus niedergeschlagen. Das noch feuchte Cyanid löst sich in Säuren, selbst in Essigsäure mit grüner Farbe auf. Durch kaustisches Kali wird es in der Wärme zu Oxydhydrat zersetzt. Die Lösung hat einen Stich ins Gelbe von aufgelöstem Cyanid in Gestalt von einem Doppelsalze.

Eine starke Lösung von Cyankalium löst, wenn man sie mit noch feuchtem Chromcyanid in einem verschlossenen Gefässe lange Zeit digerirt, dasselbe allmälig mit gelber Farbe auf und Alkohol fällt dann aus der Lösung einen gelben Niederschlag, der ein Doppelsalz ist, welches nach dem Auflösen in wenig Wasser bei freiwilliger Verdunstung krystallisirt. Es ist leicht löslich in Wasser und die Lösung entwickelt, wenn man sie mit Salmiak vermischt und digerirt, Cyanammonium, indem das Cyanid niederfällt. Chromcyanid-Eisencyanür bil-

det sich nicht direct, indem Kaliumeisencyanür weder die blauen noch die grünen Chromsalze fällt, weder kalt noch warm. Setzt man aber dann Salmiak hinzu und verdunstet, so entwickelt sich Cyanammonium und die Verbindung setzt sich in Gestalt einer tief grünen Gallert ab, welche nach dem Waschen und Trocknen schwarz aussieht, aber ein grünes Pulver gibt.

Diese Verbindung gibt ein gelbes Tripelsalz mit Kaliumeisencyanür, welches erhalten wird, wenn man eine Lösung von dem Chlorid mit der Lösung von Kaliumeisencyanür in geringerer Quantität vermischt, als zur Zersetzung des Chlorids erforderlich ist, und dann mit Alkohol niederschlägt. Der Niederschlag ist dunkelgelb, und war die Flüssigkeit bei seiner Bildung warm und wird nicht mehr Alkohol hinzugefügt, als bis der Niederschlag anfängt permanent zu werden, so schiesst er beim Erkalten in gelben Krystallen an. Das Salz wird dann mit Alkohol ausgewaschen. Es enthält Wasser, welches unter Fatisciren verloren geht, wobei die Farbe heller wird. Durch Wasser wird es zersetzt, welches Kaliumeisencyanür auszieht, ein wenig von der Doppelverbindung auflöst, und ein anderes pulverförmiges gelbes Tripelsalz zurücklässt, welches weniger Kaliumeisencyanür enthält.

Chromalaun.

Krüger *) hat gezeigt, dass wenn man Chromalaun mit sehr wenig Wasser kocht, so dass er grün wird, und ihn dann mit Alkohol wieder ausfällt, der Alkohol einen Theil der Schwefelsäure auszieht, und dann die syrupdicke Flüssigkeit, welche abgeschieden wird, $\dot{K}\dddot{S} + \ddot{Cr}\dddot{S}^2$ ist. Wird

*) Poggend. Ann. LXI, 218.

dieses Salz wieder in Wasser aufgelöst und die Lösung sich selbst überlassen, so geht es nicht mehr in den blauen krystallisirenden Chromalaun über, wenn nicht die abgegebene Quantität Schwefelsäure wieder hinzugefügt wird.

Nach Leykauf*) kann diese mit Alkohol gefällte Verbindung, wenn man sie in einer angemessenen Menge Wassers auflöst und die Lösung mit ein wenig Gummi vermischt, als grüne Dinte und zum Mahlen von Karten angewandt werden.

Chemische Analyse. Entdeckung und Bestimmung des Schwefels.

Kemp**) hat folgende Methode angegeben, um Schwefel in Mineralsubstanzen zu entdecken und zu bestimmen. Man reibt ein Schwefelmetall zu einem feinen Pulver, vermischt dieses mit der dreifachen Gewichtsmenge chlorsauren Kali's, legt das Gemenge in ein Rohr, wie man es zu einer organischen Analyse anwendet, und erhitzt dies Rohr ganz so, wie bei einer organischen Analyse, bis sich alles darin oxydirt hat, worauf man die Salzmasse aus dem Rohr auflöst. Die klare Lösung wird abgegossen und das Ungelöste mit Königswasser behandelt, um Kieselerde aufzulösen und abzuscheiden. Dann werden die Lösungen vermischt und durch Chlorbarium niedergeschlagen. Auf diese Weise geschieht die Operation rasch und sicher. Es scheint als könnte diese Operations-Methode noch zweckmässiger werden, wenn man die schwefelhaltige Substanz zuerst mit einer abgepassten Quantität kohlensauren Kali's vermischen würde, um die freigewordene Säure aufzu-

*) Pharmac. Centralbl. 1844. S. 927.

**) Chemical Gazette, No 37, p. 214.

nehmen und die Bildung von basischem Salz mit dem Metalloxyd zu vermeiden.

Dieselbe Methode sei auch anwendbar zur Bestimmung des Schwefel- und Phosphor-Gehalts in organischen Körpern, (erfordert aber hier gewiss grosse Vorsicht).

Entdeckung von Chlorlithium im Chlornatrium.

Als eine leichte Entdeckungsmethode eines geringen Gehalts von Chlorlithium im Chlornatrium gibt Stein *) an, das Gemenge vor dem Löthrohre in dem Oehr eines Platindrahts zusammen zu schmelzen und noch warm in Talg einzutauchen, worauf man diesen, nachdem der Draht daraus wieder hervorgezogen worden ist, anzündet. Ist der Lithion-Gehalt bedeutender, so sieht man an dem Rande der Flamme den röthlichen Schimmer, welcher Lithion auszeichnet, aber er kommt immer hervor, wenn die Flamme in Begriff steht zu verlöschen. Mit 1 Procent Chlorlithium ist er sehr schön, aber auch bei $\frac{1}{10}$ Procent noch bemerkbar.

Scheidung des Wismuths bei Analysen.

Bekanntlich schlägt kohlensaures Ammoniak das Wismuth aus Salpetersäure nieder; aber Arppe **) hat gezeigt, dass in Fällen, wo Salzsäure in der Lösung enthalten ist, das Wismuthoxyd wohl ausgefällt wird, aber in Gestalt von basischem Chlorwismuth, gemengt mit kohlensaurem Wismuthoxyd, und dass dieses basische Salz dann nicht durch einen Ueberschuss des Fällungsmittels zersetzt wird. Wird dann der Niederschlag vor dem Wägen geglüht, so raucht neutrales Chlorwismuth weg, oder man erhält mit dem freigewordenen

*) Journ. für pract. Chem. XXXI, 362.

**) De Jodeto Bismutico, Spec. Acad. Helsingforssiae. 5. Juni 1845.

Oxyd das überbasische Salz, und in beiden Fällen wird das Gewicht unrichtig. — Er scheint nicht versucht zu haben, die Wismuthlösung in eine Lösung des kohlensauren Ammoniumoxyds zu tropfen, wodurch wahrscheinlich kein basisches Salz niedergeschlagen wird. Anstatt dessen fällt er das Wismuth aus einer chlorhaltigen Lösung durch Schwefelwasserstoff, wäscht den Niederschlag mit Wasser, welches Schwefelwasserstoff enthält, löst ihn dann in reiner Salpetersäure, und schlägt hierauf diese Lösung durch kohlensaures Ammoniak nieder.

Schweflige Säure als Scheidungsmittel untauglich.

Als Scheidungsmittel verschiedener Körper gab Berthier vor einigen Jahren das ungleiche Verhalten derselben zu schwefliger Säure an, indem dieselbe mit einer Menge von Oxyden schwerlösliche Salze gibt, von denen sich gewisse im Sieden niederschlagen, andere aber sich erhalten, z. B. löst sich ein Gemenge von Thonerde- und Beryllerdehydrat in schwefliger Säure auf, und wird dann die Lösung gekocht, so fällt die Thonerde nieder, aber nicht die Beryllerde. Diese analytische Methode ist von Böttinger*) einer sehr verdienstvollen Prüfung unterworfen worden. Derselbe hat gezeigt, dass wenn auch Berthier's Versuche richtig sind in so weit sie die reinen, ungemengten Oxyde betreffen, sie doch in ihrer Anwendung zu chemischen Analysen ganz unrichtig sind. Denn 1) bekommt man gemengte Niederschläge in allen versuchten Fällen, und 2) oxydiren sich die Niederschläge während des Waschens auf Kosten der Luft, wodurch sich ein

*) Annal. der Chem. und Pharmac. LI, 397.

lösliches schwefelsaures Salz bildet, welches dem Waschwasser folgt.

Cyankalium als Scheidungsmittel des Nickels von Kobalt.

Ich führte im Jahresberichte 1844, S. 177, einige Zweifel an, ob eine von Liebig angegebene Scheidungsmethode von Kobalt und Nickel durch ein Gemenge von cyansaurem Kali und Cyankalium in Rücksicht auf Leichtigkeit und Sicherheit der vorher bekannten Methode durch Auflösen in Ammoniak und Ausfällen mit Kali vorgezogen werden könne. Diese Zweifel, welche ich noch hege, haben Liebig*) missfallen, der nun behauptet, dass ich seine Methode unrichtig angegeben hätte, wiewohl ich sie durchaus nicht angeführt habe, sondern nur die Zweifel, daher ich die nähere Darstellung der Methode nicht für nöthig hielt. Er beweist nun die Zuverlässigkeit der Methode mit folgenden Worten: „*es liegt in denselben die grösste Bereicherung, welche der Mineralanalyse in den letzten Jahren an allgemeinen Scheidungsmitteln zu Theil geworden ist*". Indessen blosse *Worte* sind keine Beweise.

Dobereiner'sche Methode, Platinerze zu analysiren.

Ich führte im Jahresberichte 1837, S. 160, eine von Döbereiner angegebene Methode an, Platinerze zu analysiren, darin bestehend, dass man alle fremden Metalle aus der Lösung des Erzes durch Kalkmilch ausfällt. Diese Methode gründet sich auf die von Sir John Herschel gemachte Erfahrung, dass Platinlösungen an einem dunklen Orte nicht durch Kalkhydrat gefällt werden, was aber geschieht, wenn man sie damit in's Sonnenlicht stellt. Claus**) hat diese ana-

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. L. 294.

**) Journ. für pract. Chem. XXXII, 483.

lytische Methode geprüft und gefunden, dass sie, wiewohl die Angabe von Herschel gegründet ist, doch nicht als analytische Methode anwendbar ist. Das Platinoxyd wird mit den übrigen Metallen gefällt, so bald eins von denselben vorhanden ist, was vor anderen mit dem Eisenoxyd stattfindet. Ich führe seine speciellen Resultate, welche er mit diesen Metallen für sich erhalten hat, nicht an, um nicht zu weitläufig zu werden. Sie beweisen, dass diese Methode nicht angewandt werden kann.

Gerichtlich-chemische Analyse.

Fresenius *) hat einen sehr lesenswerthen Artikel mitgetheilt: Ueber die Stellung des Chemikers bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen und über die Anforderungen, welche von Seiten des Richters an ihn gemacht werden können. Ich mache die Chemiker darauf aufmerksam, welche von Amts wegen Aufträge dieser Art bekommen.

Arsenikprobe. Fresenius und v. Babo.

Fresenius und v. Babo **) haben die bis jetzt angewandten Methoden, in gerichtlich-chemischen Fällen Arsenik zu entdecken, einer sehr ausführlichen und gründlichen Kritik unterworfen, die Unvollkommenheiten und Verdienste derselben dargelegt und mit der Angabe einer ihnen eigenthümlichen Methode geschlossen, welche alle anderen zu übertreffen scheint, und welche in der Hauptsache darin besteht, dass das Arsenik aus den organischen Stoffen mit Salzsäure ausgezogen und durch einen Zusatz von chlorsaurem Kali in Gestalt von Arseniksäure aufgelöst

*) Ann. der Ch. u. Pharm. XLIX, 275.

**) Das. S. 287.

erhalten wird; dass man dann aus dieser Lösung das Arsenik als Schwefelarsenik niederschlägt und dieses mit kohlensaurem Natron und Cyankalium in einem Strom von trocknem Kohlensäuregas reducirt.

Die Einzelheiten davon sind in der Kürze folgende: Von der zur Untersuchung mitgetheilten Probe wird ⅛ abgenommen und bei Seite gestellt, im Fall die Prüfung mit den übrigen ⅞ verunglückt. Diese ⅞ werden mit Salzsäure vermischt, welche im Gewicht ungefähr der trocknen Substanz in der Masse gleichkommt oder ein wenig mehr beträgt. Dann wird Wasser hinzugesetzt, so dass daraus ein dünner Brei wird. Es versteht sich von selbst, dass man sich durch eine besondere Prüfung von der Abwesenheit des Arseniks in der Salzsäure vorher überzeugt hat. Das Ganze wird in einer Porcellanschale im Wasserbade erhitzt, und nachdem sie warm geworden ist, in Zwischenräumen von 5 Minuten mit ½ Drachme fein geriebenen chlorsauren Kali's nach einander vermischt, bis die Masse hellgelb und dünnflüssig geworden ist. Dann werden auf ein Mal 2 Drachmen chlorsauren Kali's hinzugesetzt (ich bemerke, dass die Abhandlung nichts über das Verhältniss des Gewichts der anfänglichen Masse zu dem Gewichte von dem chlorsauren Kali enthält). Nach dem Erkalten wird alles durch Leinwand filtrirt und das Ungelöste mit siedendem Wasser ausgewaschen, so lange das Wasser noch freie Säure enthält, worauf man das Waschwasser und die Lösung im Wasserbade bis auf ungefähr 1 Pfund verdunstet. Diese Flüssigkeit wird mit in Wasser aufgelöster schwefliger Säure

vermischt, bis der Geruch danach nicht mehr verschwindet, und dann damit eine Stunde lang erhitzt, so dass alle schweflige Säure entfernt ist.

In die so erhaltene, gewöhnlich dunkle saure Lösung wird Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis sie in Folge eines darin aufgelösten Ueberschusses danach riecht, und dann 12 Stunden lang in einer Temperatur von + 30° erhalten, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff wieder verschwunden ist. Der dadurch gebildete Niederschlag wird auf einem Filtrum gesammelt und im Wasserbade getrocknet. Die trockne Masse, welche ein unreines Schwefelarsenik ist, wird tropfenweise mit rauchender Salpetersäure versetzt, bis sie damit durchfeuchtet ist und die Säure im Wasserbade davon wieder abgedunstet. Was dann zurückbleibt, wird mit concentrirter reiner Schwefelsäure durchfeuchtet und damit 3 Stunden lang im Wasserbade heiss erhalten, worauf man es in einem Oelbade bis zu + 150° erhitzt, so dass die verkohlte Masse spröde wird. Der Rückstand wird im Wasserbade mit 10 bis 20 Theilen Wasser behandelt, filtrirt und der Rückstand gewaschen, bis das Durchgehende keine freie Säure mehr enthält, und das Waschwasser der Lösung hinzugefügt. Die Lösung wird wie vorher durch Schwefelwasserstoff gefällt; der Niederschlag auf ein Filtrum genommen, davon wieder mit kaustischem Ammoniak abgelöst, die Lösung im Wasserbade verdunstet, der Rückstand bei + 100° getrocknet und mit dem Gefässe gewogen. Man nimmt einen Theil davon, nicht alles für den Fall eines Unfalls bei der Prüfung, und wiegt das

Gefäss wieder, wodurch man das Gewicht erhält. Man hat sich dann vorher ein Gemenge von 3 Theilen wasserfreien kohlensauren Natrons und 1 Theil Cyankalium gemacht, welches letztere nach Liebig's Methode (Jahresb. 1844, S. 175) bereitet worden ist. Von diesem Gemenge nimmt man 12 Mal so viel, als das Schwefelarsenik beträgt, und reibt beide mit einander in einem trockenen, glatten, am besten Achatmörser innig zusammen. Die Reduction geschieht in einem Barometerrohr, welches an einem Ende zu einem feineren Rohr ausgezogen und an dem anderen Ende offen ist. Man biegt nun einen Streifen von steiffem Papier zu einem Halbcylinder zusammen, der genau passt um durch das weitere Ende in das Rohr eingeschoben werden zu können, breitet das Gemenge darauf aus, von einem Ende bis zu dem anderen, schiebt es in das Rohr hinein, kehrt dann das Rohr zur Hälfte herum, so dass das Gemenge aus dem Halbcylinder auf die freie Hälfte des Glases fällt, zieht das Papier wieder heraus, und verbindet das weitere Ende des Rohr mit einem kleinen Apparate, welcher Kohlensäuregas entwickelt, welches vorher zum Trocknen durch Schwefelsäure geht und welches sich so langsam entwickelt, dass in 1 Secunde nur eine Blase durch die Säure geht, rascher darf dies nicht stattfinden. Wenn dann die Kohlensäure keine Luft mehr mitführt, so wird das Gemenge in dem Rohr mit einer Spirituslampe erhitzt, von dem weiten Ende allmälig bis zu dem ausgezogenen, wobei das Kohlensäuregas die Arsenikdämpfe in dieser Richtung führt, und zuletzt werden diese in das ausgezogene Ende getrieben, worin sie

sich ansammeln und an dem Glase einen spiegelnden Anflug bilden.

Sind andere Metalle mit vorhanden gewesen, so findet sich Blei in der Kohle nach dem Ausziehen der Schwefelsäure, Quecksilber und Kupfer in dem was Ammoniak von dem Schwefelarsenik aufgelöst hatte, und Zinn und Antimon in der Masse, woraus sich das Arsenik sublimirt hat.

Entdeckung von Phosphor.

Bei Vergiftungen mit Phosphor ist es sehr wichtig, den Phosphor in nicht oxydirtem Zustande abscheiden zu können, indem mit der Darlegung von Phosphorsäure, welche unschädlich ist, nichts besonderes bewiesen wird. Runkel*) hat bei einem Fall von einer vermutheten Vergiftung mit Phosphor aus der Speise, von welcher der Getödtete zuletzt gegessen hatte, den Phosphor daraus durch Schütteln mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen, welcher nach dem Abdestilliren aus einer Retorte in niedriger Temperatur den Phosphor zurückliess, so dass er durch seine Brennbarkeit mit Phosphorflamme und Rauch erkennbar war.

Quecksilberchlorid.

Bei Vergiftungen mit Quecksilberchlorid tritt immer die Schwierigkeit auf, dieses Gift aufzufinden, da es sich in fester Form mit Fibrin, Albumin und den festen Bestandtheilen des Körpers vereinigt und in dieser Form unlöslich ist. Clamor Marquart**) hat Gelegenheit gehabt, eine Untersuchung mit einem kurz vorher Verstorbenen anzustellen, welcher selbst bekannt hatte, dass er 2 Loth Sublimat zu sich

*) Buchn. Repert. XXXV, 114.

**) Jahrb. für pr. Pharmacie, VIII, 1.

genommen habe. In dem flüssigen Inhalt des Magens fand sich keine Spur mehr von Quecksilber, aber aus den in Wasser unlöslichen Contentis konnte mit Salzsäure und unterchlorigsaurer Kalkerde eine Spur von Quecksilber ausgezogen werden. Wurden aber die Magenhäute zerschnitten und derselben Behandlung unterworfen, so entstand eine klare Lösung, aus welcher Schwefelwasserstoff reichlich Schwefelquecksilber praecipitirte, durch dessen Untersuchung sich die Reactionen auf Quecksilber darstellen liessen.

Diese Untersuchung führt jedoch immer die Unsicherheit mit sich, dass hier nicht die Frage vorliegt, Quecksilber aufzufinden sondern Quecksilberchlorid. Denn die Contenta des Magens können das Chlorür enthalten, welches aus ganz unschuldigen Ursachen genommen sein kann, und keinen Theil an dem Tode gehabt hat.

In dem vorliegenden Falle liegt die ganze Sicherheit, dass der Verstorbene durch Sublimat getödtet worden ist, abgesehen davon, dass derselbe es vor dem Tode selbst bekannt hatte, nur in dem Umstande, dass das Quecksilber aus den gewaschenen Häuten des Magens ausgezogen wurde, mit dem sich Sublimat chemisch vereinigt, was mit Calomel nicht stattfindet.

Es bleibt also noch übrig, um diese Art von gerichtlich-chemischen Fällen unzweideutig zu machen, nach einer Methode zu suchen, wodurch der Sublimat aus der thierischen Verbindung durch Aether, concentrirtes Chlorkalium oder Chlornatrium u. s. w. ausgezogen wird, welche vielleicht eine überwiegende Vereinigungskraft dazu haben, so dass es offenbar wird, dass das Quecksilber als

Chlorid und nicht als Chlorür vorhanden gewesen ist.

Als Reaction auf die Gegenwart von Quecksilber in dieser aufgelösten Form empfiehlt Frampton *) die Lösung mit pulverförmigem Silber zu digeriren, so wie dies leicht durch Reduction des Chlorsilbers mit Zink erhalten wird, oder nach S. 186 mit Kalilauge und Zucker. Dadurch werden Chlorsilber und Quecksilberamalgam gebildet, aus welchem das Quecksilber durch Glühen in einem an dem einen Ende zugeblasenen und gebogenen Rohr als Metall entwickelt wird.

Apparate. Apparat zum Waschen in Wasserstoffgas oder in Kohlensäuregas.

Beetz **) hat einen Apparat beschrieben, um in Wasserstoffgas auszuwaschen. Er ist zweckmässig, kann aber nicht ohne Zeichnung verstanden werden. Derselbe hat die Unbequemlichkeit, welche jedoch in dem Falle, worin er von ihm angewandt wurde, gleichgültig war, aber nicht so in anderen Fällen, dass er nur den Inhalt des Filtrums, aber nicht die filtrirte Flüssigkeit gegen die Luft schützt.

Folgender, ohne Zeichnung leicht verständlicher Apparat erfüllt alle Zwecke, welche beim Auswaschen in einem anderen Gas, als Luft, verlangt werden: Man legt eine matt geschliffene Platte von Spiegelglas in eine Unterlage von Holz ein, welche auf der Unterseite eingeschobene Querleisten hat um zu verhindern, dass sie sich wirft. Ausserdem lässt man eine Glasglocke mit dick umgebogenem Rand machen, so dass dieser geschliffen werden kann, um luftdicht auf die Glasplatte

*) Buchn. Rep. Z. R. XXXIII, 234.

**) Poggend. Ann. LXI, 473.

zu fassen. Die Glocke muss wenigstens 16 Zoll hoch sein und 3 Tubuli haben, einen grösseren in der Mitte und zwei am Rande. Am bequemsten ist es, wenn sie nach oben zu so wenig wie möglich gewölbt ist. In den im Mittelpunkte befindlichen Tubulus wird ein solcher Scheidetrichter eingeschliffen, wie ich in meinem Lehrbuche der Chemie, 4. deutsche Ausg. Bd. X, S. 270, beschrieben habe, dessen Rohr $1\frac{1}{2}$ bis 2 Zoll in die Glocke hineinreicht und dessen Hahn ein hinreichend grosses Loch hat, um nicht durch einen Niederschlag verstopft zu werden. Soll nun eine Filtration im Wasserstoffgas gemacht werden, so setzt man unter die Glocke ein passendes Filtrirgestell mit Trichter, Filtrum und das Gefäss, von dem die filtrirte Flüssigkeit aufgenommen werden soll. Der Trichter wird darin so hoch gestellt, dass die Oeffnung des Rohrs vom Scheidetrichter wenigstens 1 Linie in den Rand des Filtrums hinunter reicht. Der Rand der Glocke wird nun mit Cerat bestrichen und luftdicht auf die Glasplatte gesetzt. Durch den einen Tubulus, in welches ein Glasrohr mittelst eines Korks eingesetzt ist, wird Wasserstoffgas in die Glocke geleitet, welches sich aus einer Gasentwickelungsflasche entwickelt, und durch den anderen Tubulus, welcher ebenfalls mit einem Kork und Rohr versehen worden ist, welches ausserhalb der Glocke ein Stück nach unten gebogen ist und in einem Gefässe mit Wasser endigt, wird das Gas herausgeführt, und dieses fortgesetzt, bis alle atmosphärische Luft in der Glocke durch Wasserstoffgas verdrängt und ersetzt worden ist.

Anstatt einer Glocke mit 3 Tubulus kann man

mit demselben Vortheil eine Glocke anwenden, die nur 1 Tubulus oben im Centrum hat, wenn in die Bodenplatte 2 Löcher eingeschliffen und in diese die Röhren eingekittet worden sind, welche das Gas zu und ableiten, was darin einen Vorzug hat, dass die Glocke rascher von Luft befreit wird, indem diese nach unten austritt, und das Wasserstoffgas sogleich hinauf in den oberen Theil der Glocke steigt.

Enthält dann die Glocke nur Wasserstoffgas, so wird der obere Stöpsel aus dem Scheidetrichter herausgezogen und dieser mit der Flüssigkeit gefüllt, welche filtrirt werden soll. Reicht diese dazu nicht hin, so wird so viel luftfreies Wasser nachgegossen, dass er voll wird, und dann der Stöpsel wieder eingesetzt. Der Hahn, welcher bis dahin verschlossen war, wird nun vorsichtig geöffnet, so dass die Flüssigkeit nicht zu stürmisch ins Filtrum stürzt. Sie steigt darin nicht höher, als bis die Röhre unter die Oberfläche der Flüssigkeit in dem Trichter gekommen ist. Während dem wird die ausgeflossene Flüssigkeit durch Wasserstoffgas aus der Glocke ersetzt, was während der ganzen Filtration fortdauert. Sobald die Flüssigkeit in dem Filtrum sinkt, so dass die Trichterröhre entblösst wird, tritt Wasserstoffgas in dieselbe und dafür Flüssigkeit mit dem Niederschlage heraus. Ist der Scheidetrichter leer und noch Flüssigkeit zu filtriren vorhanden, so wird der Hahn zugeschraubt, der Stöpsel herausgezogen und der Trichter wieder gefüllt, worauf alles wieder wie vorher von Statten geht. Während der ganzen Filtration lässt man einen schwachen Strom von Wasserstoffgas hindurchgehen, was aber auch,

wenn alles dicht schliesst, unterlassen werden kann. Dieser Apparat erfüllt bequem und vortrefflich seinen Zweck. Er braucht nicht immer so gross zu sein; immer aber muss doch die Röhre des Scheidetrichters von so dickem Glas sein, dass sowohl die Oeffnung darin als auch die in dem Hahn gross genug ist, um nicht durch den Niederschlag verstopft zu werden, und dass Gas und Flüssigkeit sich einander auswechseln können.

Gaslöthrohr.

Reich *) schlägt vor, anstatt Knallgas zum Löthrohr mit zusammengepresstem Gase, 2 Theile Kohlenoxydgas und 1 Th. Sauerstoffgas anzuwenden, mit deren Feuer ungefähr dieselbe Hitze hervorgebracht werde, wie mit Wasserstoffgas und Sauerstoffgas, und mit unendlich geringerer Gefahr vor einer Explosion. Man braucht das Gas nur vor dem Hahn durch ein Glasrohr bis zu der Löthrohr-Oeffnung zu führen, um die Entzündung nach Innen zu verhindern. Man muss vor die Oeffnung eine angezündete Spirituslampe halten, weil das Gas leicht verlöscht und die Flamme wegnehmen, ehe der Hahn zugeschraubt wird. Auf diese Weise hat er Kieselsäure zu Glas und 1¼ Gramm Platin zu einer Kugel geschmolzen. — Es ist klar, dass eine Zwischenlage von einigen Scheiben eines feinen Metallgewebes dieses Instrument ganz gefahrlos machen wird.

Tiegelzange.

Schubert **) hat eine Tiegelzange beschrieben, welche zweckmässig zu sein scheint, die aber selbst vermittelst der von ihm dafür gegebenen Zeichnung schwierig zu verstehen ist. Ich gebrauche

*) Journ. f. pract. Chemie XXXIII, 477.

**) Das. p. 253.

zum Abnehmen oder Aufsetzen von Platintiegeln auf die Lampenflamme eine sehr einfache Zange, welche am besten durch Vergleichung mit einer Papierscheere verstanden wird, deren äusserste Enden an die hintere Biegung von zwei einander entgegen gekehrten C gelöthet sind, welche sowohl die kleinsten als grössten Platintiegel von gewöhnlicheren Grössen gleich gut fassen.

Mineralogie.

Mineralogische Handbücher.

Die Fortschritte, welche die Mineralogie in den letzteren Jahren gemacht hat, sind in keinem ausführlicheren Werke europäischen Ursprungs zusammengefasst worden; dagegen sind im Laufe des verflossenen Jahrs zwei Arbeiten dieser Art in den vereinigten Staaten von Nordamerica herausgekommen, nämlich die zweite Auflage von J. Dana's *System of Mineralogy*, welches alle bekannt gemachten Entdeckungen in die allgemeine Darstellung der Wissenschaft eingeführt enthält, durchgängig bereichert mit wohl ausgeführten Zeichnungen von Krystallfiguren; und die von Francis Alger veranstaltete 5te Auflage von Phillips *Elementary treatise on. Mineralogy*, mit bedeutenden Zusätzen von dem Herausgeber, und ebenfalls mit dem neuen Zuwachs der Wissenschaft und wohl ausgeführten Zeichnungen von Krystallfiguren bereichert. Durch diese Arbeiten ist einem wahren Bedürfniss für die Gegenwart in der Mineralogie abgeholfen worden. Rammelsberg hat ein Supplementheft zu seiner vortrefflichen Arbeit: *Handwörterbuch des chemischen Theils der Mineralogie*, gegeben, dem in Zukunft mehrere nachfolgen sollen.

Pseudomorphosen.

Haidinger*) hat die bekannten Metamorphosen der Mineralien auf eine sehr wissenschaftliche Weise abgehandelt. Der Gegenstand ist eben so interessant als wichtig, und er verdient wohl in gründliche Betrachtung gezogen zu werden. Und dies ist in dieser Abhandlung geschehen, welche aber keinen kürzeren Auszug gestattet, so dass ich hier nur auf die Originalarbeit verweisen kann.

Neue Mineralien.

In den Granitgängen auf Hitterö in Norwegen, welche merkwürdig sind wegen der vielen ungewöhnlichen Mineralien, die darin enthalten sind, z. B. Gadolinit, Orthit, phosphorsaure Yttererde u. s. w., hat Scheerer**) zwei neue Mineralien gefunden, welche er Polykras und Malakon genannt hat.

Polykras.

Der *Polykras* (von πολυς und κρασις, was aus Vielem constituirt ist) ist in langen, platten linealähnlichen Krystallen angeschossen, welche ½ bis 1½ Zoll lang sind und dem rhombischen (ein- und ein-axigen) System angehören. Sie haben eine schwarze Farbe mit vielem Glanz, sind in äusserst feinen Splittern bräunlich, ohne Durchgänge, haben einen muscheligen Bruch, und sind nicht völlig so hart, wie Feldspath. Specif. Gew. = 5,10. Sie geben ein braunes Pulver, decrepitiren beim raschen Erhitzen, verglimmen beim anfangenden Glühen und werden braun, wie das Pulver. Sie schmelzen nicht vor dem Löthrohre, geben mit Flüssen ein Glas, welches in der äusseren Flamme gelb und in der inneren braun ist.

---

*) Poggend. Ann. LXII, 161. 306.

**) Das., p. 429.

Mit Soda auf Platin geben sie eine schwache Reaction auf Mangan. Von Salzsäure werden sie schwierig, aber von erhitzter Schwefelsäure vollständig aufgelöst.

Er ist sowohl im Ansehen als auch in der Zusammensetzung dem Polymignit ähnlich, aber er enthält Bestandtheile, welche in diesem nicht enthalten sind, nämlich Tantalsäure (Niobsäure) und Uranoxydul, so wie ein wenig Kalkerde und Manganoxydul. Eine quantitative Analyse wurde damit nicht versucht, da noch keine recht sicheren Methoden bekannt geworden sind, um diese Bestandtheile quantitativ zu scheiden.

Malakon.

Der *Malakon* (von μαλακος, weich) ist krystallisirt, theils in isolirten Krystallen und theils in Gruppen, dem quadratischen (2 und 1-axigen) System angehörend. Die Farbe aussen dunkel ins Braune fallend, im Innern weissblau ins Graue fallend, mit schwachem Glasglanz. Er besitzt Andeutungen zu Durchgängen, die Härte ungefähr wie Feldspath. Specif. Gewicht = 3,90. Gibt beim Erhitzen zuerst Wasser und verglimmt dann im Glühen, was jedoch ein geübtes Auge erfordert um bemerkt zu werden. Hernach hat er eine ins Gelbe ziehende Farbe und ein specif. Gewicht = 4,22, wozu jedoch der Verlust an Wasser hauptsächlich beiträgt. Er schmilzt nicht vor dem Löthrohre, löst sich in Gestalt von Stücken nicht in Flüssen auf, aber als feines Pulver wird er davon aufgelöst mit Zurücklassung eines Kieselskeletts und mit schwacher Eisenfarbe. In Pulverform wird er nicht von Salzsäure aufgelöst, aber vollständig durch Schwefelsäure zersetzt, und am schnellsten durch Fluorwasserstoff-

säure. War das Pulver geglüht worden, so ist es in allen diesen Säuren unauflöslich, und es muss daher durch Glühen mit kohlensaurem Natron zersetzt werden, wobei sich der Malakon wie Zirkon verhält.

Er wurde zusammengesetzt gefunden aus:

Kieselsäure .	31,31
Zirkonerde .	63,40
Eisenoxyd .	0,41
Yttererde . .	0,34
Kalkerde . .	0,39
Talkerde . .	0,11
Wasser . .	3,03,

was die Formel = $2\ddot{Z}r\,\dddot{S}i + \dot{H}$ gibt. Wahrscheinlich ist ein grosser Theil von dieser Zirkonerde Norerde, deren Atomgewicht zwar nicht gleich mit dem der Zirkonerde ist, aber doch nicht so davon abweicht, dass es hier einen besonderen Unterschied veranlasst. Nach der Rechnung besteht er aus:

		Atome.
Kieselsäure	32,43	2
Zirkonerde	64,06	2
Wasser .	3,51	1

Er ist also wasserhaltiger Zirkon, aber in der αModification, aus der er durch Glühen in die βModification übergeht, wodurch er sich in wahren Zirkon verwandelt.

Keilhauit, Yttro-Titanit.

Axel Erdmann*) und Th. Scheerer**)

*) Kongl. Vet. Akad. Handl. för 1844.
**) Poggend. Ann. LXIII, 459.

haben ein im Jahr 1841 von Weibye gefundenes Mineral beschrieben, welches in einem Feldspathbruch auf Buön, 1½ Meile von Arendal, vorkommt, und welches der Erstere *Keilhauit*, Professor Keilhau zu Ehren, und der Letztere *Yttro-Titanit* genannt hat in Rücksicht auf die Bestandtheile. — Es ist derb, hat aber einen deutlichen und zwei wenig deutliche Durchgänge, ist schwarzbraun, gibt ein graubraunes Pulver, und ist in Splittern mit braunrother Farbe durchscheinend. Es hat auf der deutlichen Durchgangsfläche Glasglanz, der auf der übrigen muschligen Bruchfläche in Harzglanz übergeht. Härte zwischen Quarz und Feldspath. Specif. Gewicht = 3,69. Es verändert sich nicht im Glühen und verglimmt nicht, aber stark geglühete Splitter werden hell grüngelb und geben dann ein Pulver von heller Thonfarbe.

Vor dem Löthrohre schmilzt es mit Blasenwerfen ziemlich leicht zu einer schwarzen, glänzenden Schlacke. Von Borax wird es mit Eisenfarbe aufgelöst, die in guter Reduction blutroth wird. In Phosphorsalz löst es sich mit Eisenfarbe und mit Zurücklassung eines Kieselskeletts auf. Im Reductionsfeuer bekommt die Perle einen Stich ins Violette. Mit Soda erhält man eine Manganreaction.

Als feines Pulver wird es vollständig von Salzsäure aufgelöst, und nach der Analyse von Erdmann besteht es aus:

	1.		2.	
Kieselsäure	30,00	Sauerstoffgehalt = 15,585	24,45	Sauerstoffgehalt = 15,298
Kalkerde	18,92	5,374	18,68	5,307
Eisenoxyd	6,35		6,48	
Thonerde	6,09	 4,951	5,80	 4,958
Manganoxyd	0,67		0,86	
Ceroxyd	0,32	—	0,63	—
Titansäure	29,01	11,517	28,14	11,158
Yttererde	9,62	1,915	9,74	1,939

Erdmann berechnet danach die Formel $3\dot{C}a^5\ddot{S}i + \ddot{\ddot{R}}\ddot{S}i + \dot{Y}\ddot{T}i^3$, oder $3(CS^3 + {A \atop {F \atop Mn}} S) + YTi^6$, wiewohl er bemerkt, dass das analytische Resultat nicht scharf dieser Formel entspricht.

Iberit. Bei Montoval in der Gegend von Toledo kommt ein Mineral vor, welches von Hrn. Sandòval in das Mineralien-Cabinet des Reichs-Museums gesandt worden ist, und welches neu zu sein scheint. Dasselbe ist von Norlin*) analysirt und nach Iberia, *Iberit* genannt worden. Es ist in grossen Krystallen angeschossen, welche dem hexagonalen System anzugehören scheinen und 4 Durchgänge haben, einen parallel mit der Basis des Prisma's und die anderen mit 3 Seiten in dem sechsseitigen Prisma. Es ist hell graugrün, gibt einen weissen, sich ins Grüne ziehenden Strich, hat Glasglanz bis Perlmutterglanz, ist undurchsichtig. Härte zwischen Gyps und Kalkspath. Specif. Gewicht = 2,89.

Vor dem Löthrohre schmilzt es zu einer dunklen, geflossenen Perle und gibt Wasser im Kolben. Schmilzt mit Soda zu einer undurchsichtigen Perle. Auf Platinblech gibt es eine schwache Reaction auf Mangan. Löst sich leicht in Borax

*) Öfversigt af K. V. Acad. Förhandl. 1844, p. 219.

auf mit Eisenfarbe, so wie auch in Phosphorsalz, gibt aber dabei ein Kieselskelett. Durch Kobaltsolution wird das Pulver im Glühen dunkelblau.

Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

Kieselsäure	40,901	Sauerstoffgehalt =	21,254	4
Thonerde	30,741		14,357	3
Eisenoxydul	15,467	3,437		
Kali	4,571	0,775		
Natron	0,043	0,011		
Manganoxydul	1,327	0,298	4,946	1
Kalkerde	0,397	0,113		
Talkerde	0,806	0,312		
Wasser	5,567	—	4,946	1

Es ist also $= fS + 3AS + Aq.$, worin ungefähr $\frac{1}{8}$ von dem Eisenoxydul durch Manganoxydul, Kalkerde Talkerde, Kali und Natron ersetzt worden ist.

Kaliphit.

Ivanoff*) hat ein Mineral aus Ungarn (ohne bestimmtere Angabe des Fundorts) beschrieben, welches eine braune faserige Masse bildet, die so spröde und lose ist, dass sie vom Nagel geritzt wird. Es gibt ein rothbraunes Pulver, ist undurchsichtig, hat Glasglanz, und lässt sich leicht in der Richtung der Fasern theilen. Specif. Gewicht = 2,8. Schmilzt leicht auf der Kohle vor dem Löthrohre zu einer braunen Kugel. Gibt eine Eisenfarbe mit Flüssen und wird grün mit Soda auf Platinblech. Gibt im Kolben viel Wasser und löst sich leicht in Salzsäure.

Ivanoff berechnet die Zusammensetzung desselben zu der folgenden Formel:

*) Annuaire du Journal des Mines de Russie. Année 1841. St. Petersb. 1844. p. 386.

$2\begin{matrix}\dot{Zn}\\ \dot{Ca}\end{matrix}\ddot{Si} + 3\ddot{Fe}\dot{H}^2 + 8\ddot{Mn}\dot{H}^2$ nach folgender Analyse:

	Gefunden	Berechnet
Eisenoxyd	28,80	28,79
Mangansuperoxyd	28,13	30,96
Wasser	19,01	18,98
Kieselsäure	12,10	12,19
Zinkoxyd	6,30	9,06
Kalkerde	2,55	
Titansäure	1,20	—
Thonerde	0,60	—
Talkerde	0,70	—
	99,39	99,98.

Digenit und Cuproplumbit.

Breithaupt *) hat zwei neue Kupfererze aus Chili beschrieben, deren Fundort nicht genauer bekannt ist.

Das eine, welches den Namen *Digenit* erhalten hat, war derb, dunkel bleigrau, metallisch glänzend. Gab einen schwarzen Strich. Hat einen muschligen Bruch, keine Merkmahle von Blättrigkeit, Härte zwischen 2,5 und 3,25, und specif. Gewicht = 4,680.

Dasselbe Mineral kommt, wiewohl früher nicht als eine besondere Mineralspecies betrachtet, bei Sangershausen in Thüringen vor, dessen specif. Gewicht aber nur 4,568 ist. Schmilzt vor dem Löthrohr wie Schwefelkupfer.

Wurde zusammengesetzt gefunden aus:

Kupfer	70,20
Silber	0,24
Schwefel (Verlust)	29,56,

was sich $\bar{C}u + 4\dot{C}u$ nähert.

*) Poggend. Ann. LXI, 671.

Das andere, welches mit einem Ueberzuge von dem vorhergehenden bedeckt gefunden wurde, bekam den Namen *Cuproplumbit*. Es ist metallisch glänzend, krystallinisch mit den Durchgängen des Bleiglanzes, hat die Farbe vom Kupferglanz, gibt einen schwarzen Strich, ist leicht zu zersprengen und so hart wie das vorhergehende. Specif. Gewicht = 6,42. Schmilzt leicht auf der Kohle vor dem Löthrohre, mit dem Geruch nach schwefliger Säure und mit einem Bleibeschlag auf der Kohle. Wurde zusammengesetzt gefunden aus:

Schwefelkupfer,	$\acute{C}u$	24,45
Schwefelblei		74,98
Schwefelsilber		0,57
		100,00,

wonach die Zusammensetzungsformel dafür wird: $\acute{C}u + 2\acute{P}b$.

Am östlichen Abhange der Ural'schen Gebirgskette hat man bei Wosskressensk *) in einer auf Schwefelkupfer, gediegenes Kupfer und Malachit betriebenen Grube vanadinsaures Kupferoxyd = $\acute{C}u\,\ddot{V}$ gefunden, darin vorkommend theils als pulverförmiger Anflug, theils in nierenförmigen Gruppen, gebildet aus Blättern, welche eine citrongelbe Farbe und Perlmutterglanz haben. Wer es gefunden und analysirt hat, ist nicht angegeben worden.

Vanadinsaures Kupferoxyd.

Rogers **) gibt an, dass man in einer verlassenen Grube bei Merthyr-Tydwill in England gediegenes Titan in denselben kupferrothen und würfelförmigen Krystallen gefunden hat, wie früher

Nicht oxydirte Mineralien. Gediegen Titan.

*) L'Institut, No. 525, p. 68.

**) Das. No. 529, p. 60.

in den Bodensteinschlacken mehrerer Hohöfen. Es ist auch an mehreren Orten im südlichen Wales gefunden worden, und es soll schon seit dem Jahre 1794 in dem Erze auf dem Eisenwerk Clyde gefunden und damals an Hauy gesandt worden sein, welcher es für würfelförmigen Schwefelkies gehalten hätte.

Gediegen Zinn. Nach Hermann *) kommen unter dem Golde in den sibirischen Goldwäschen seltene kleine graue metallische Körner vor, welche gediegenes Zinn sind, verunreinigt durch eine unbedeutende Quantität von Blei.

Arsenikantimon. Rammelsberg **) hat das Arsenik-Antimon von Allemont in Frankreich analysirt und es aus $Sb As^5$ zusammengesetzt gefunden.

	Gefunden	Berechnet
Antimon	37,85	36,38
Arsenik	62,15	63,62.

Wismuthsilber. Domeyko ***) hat das Wismuthsilber von S. Antonio in Copiapo im südlichen Amerika analysirt. Es bildet weisse, geschmeidige, metallische Blätter, welche zusammengesetzt gefunden worden aus:

Silber	60,1
Wismuth	10,1
Kupfer	7,8
Arsenik	2,8
Gebirgsart	19,2.

Domeyko glaubt, dass das Kupfer und Arsenik $Cu^5 As$ (Jahresb. 1845, S. 299) ausgemacht hätten. Die Silberverbindung wäre dann $= Bi Ag^6$.

*) Journ. f. pract. Chem. XXXIII, 300.

**) Poggend. Ann. LXI, 137.

***) Ann. des Mines 7. Ser. VI, 165.

Cuban. Das im letzten Jahresberichte S. 279 angeführte neue Mineral Cuban, dessen Fundort auf Cuba damals nicht genauer bekannt war, soll sich bei Bacuranao, 3 Stunden von Havanna entfernt finden *).

Buntkupfererz. Chodnew **) hat ein Buntkupfererz in hexaedrischen Krystallen analysirt und es zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Berechnet
Schwefel	26,84	26,61
Kupfer	57,89	58,47
Eisen	14,94	14,85
Rückstand nach d. Verbr. d. Schw.	0,04	
	99,71	

$= \acute{F}e\overset{\prime\prime\prime}{F}e + 3\acute{C}u$. Damit stimmt auch Varrentrapp's Analyse (Jahresb. 1841, S. 219) überein.

Nickelglanz. Der bei Schladming vorkommende krystallisirte Nickelglanz (Jahresb. 1844 S. 244) ist von Pless **) und von Löwe ***) analysirt worden:

	Pless.			Löwe.		
Schwefel	16,35	16,11	16,91	14,63	13,45	14,42
Arsenik	39,04	39,88	39,40	48,75	49,84	50,90
Nickel	19,59	27,90	28,62	26,96	25,55	25,91
Kobalt	14,12	0,83	2,88	—	—	—
Eisen	11,13	14,97	12,19	9,66	9.28	9,71

Bei der Vergleichung dieser Analysen sieht es aus, als wechselten sich Arsenik und Schwefel in unbestimmten Verhältnissen einander aus. Pless's Resultat gibt die Formel $2NiS + NiAs$, worin Fe, Co und Ni zusammen mit Ni ausgedrückt werden. Die Berechnung gibt

*) Poggend. Ann. LXI, 675.
**) Das. p. 396.
***) Ann. d. Chem. und Pharm. LI, 250.
†) Privatim mitgetheilt.

	Berechnet	Gefunden
Schwefel	16,41	16,27
Arsenik	38,35	38,99
Ni, Co, Fe	45,24	44,77

Er unterscheidet sich also von dem Nickelglanz von Loos im Kirchspiel Färila um 1 Atom Nickel mehr, denn die Formel von diesem ist $NiS^2 + NiAs$.

Pless führt ein Paar Analysen von Lerch an, welche mit denen von Löwe übereinstimmen, worin wahrscheinlich eine Einmengung von Arseniknickel stattfindet.

v. Kobell*) hat einen in Octaëdern krystallisirten, häufig vorkommenden Nickelglanz vom Friedrich Wilhelmsstollen bei Lichtenberg im Bergamte Steben in Bayern analysirt, und zusammengesetzt gefunden aus:

Schwefel	14,00
Arsenik	45,34
Nickel	37,34
Eisen	2,50
Blei	0,82
Spur von Kobalt	——
	100,00

v. Kobell gibt dafür die Formel $= NiS^2 + Ni^2As^3$.

Schaalenblende.

Kersten**) hat die schaalige Zinkblende untersucht, welche bei Raibel in Kärnthen vorkommt. Sie ist nichts anderes als Schwefelzink $= ZnS$, verunreinigt durch ein wenig Schwefeleisen, mit Spuren von Schwefelantimon und von Schwefelblei.

*) Journ. f. pract. Chem. XXXIII, 402.

**) Poggend. Ann. LXIII, 132.

Scheerer *) hat unter seiner Leitung von seinen Schülern eine strahlig angeschossene, braune Zinkblende analysiren lassen, welche nahe bei der Agers-Kirche bei Christiania vorkommt. Sie gab:

Schwefel	33,76	32,33
Zink	46,45	51,44
Eisen	16,88	14,57
Kupfer	Spur	—
Feuchtigkeit	0,23	—
	97,32	98,34.

Der Schwefel in beiden Analysen reicht nicht hin, um mit den Metallen Ŕ zu bilden, es muss also auch Sauerstoff darin enthalten sein.

Tellurwismuth.

Damour **) hat das Tellurwismuth (Bosnine) aus Brasilien analysirt. Es kommt in metallglänzenden, weissen Schuppen vor, welche nach seiner Analyse bestehen aus:

		Atome
Schwefel mit wenig Selen	4,58	3
Tellur	15,68	3
Wismuth	78,40	8
	98,66.	

$= BiS^3 + 3BiTe.$

Realgar.

Descloizeaux ***) hat die Krystallform des Realgars beschrieben und abgebildet. Die Grundform desselben ist ein geschobenes, rhomboidisches Prisma von 74° 26′, an welchem die Basis mit jeder der Seitenkanten einen Winkel von 104° 11′ 38″ macht, und an dem sich eine von den Seitenkanten der Base zu der Höhe des Prisma's verhält = 169 : 47.

*) Nyt Magaz. für N. Vidensk. IV, 348.

**) L'Inst., No 568, p. 382. Ann. de Ch. et de Phys. XIII, 372.

***) Ann. de Ch. et de Phys. X, 422.

Oxydirte Mineralien. Quarz.

G. Rose *) hat die Krystallformen des Quarzes ausführlich abgehandelt. Aber da sich dieser Gegenstand nicht zu einem leichtfasslichen und zugleich kurzen Auszuge eignet, so muss ich auf seine mit Zeichnungen versehene Abhandlung verweisen.

Rutil, Brookit und Anatas.

H. Rose hat, wie ich schon S. 155 gezeigt habe, dargelegt, dass Rutil, Brookit und Anatas nur verschiedene isomerische Modificationen der Titansäure sind, die sich dadurch als trimorph ausgewiesen hat.

Die Krystallvarietäten des Anatases sind von Descloizeaux **) beschrieben und abgebildet worden, und Damour ***) hat durch eine Analyse Rose's Angaben über den Rutil und den Anatas bestätigt. Der letztere von Brasilien hatte 3,857 specif. Gewicht und enthielt 1,11 Proc. Eisenoxyd und 0,20 Proc. Zinnoxyd. Der Rutil von S. Yrieux hatte 4,209 specif. Gewicht und enthielt 1,55 Procent Eisenoxyd.

Diaspor.

Haidinger †) hat einen kürzlich bei Schemnitz angetroffenen Diaspor beschrieben, welcher daselbst theils derb und theils in Krystallen vorkommt, welche in den derben Massen sitzen.

Haidinger fand, dass die Krystallform desselben dem ortotypen System angehört, dem entgegen, was man vom Diaspor vermuthet hatte. Er hat Zeichnungen davon gegeben. Der Diaspor ist farblos, aber er hat oft einen Stich ins Rosenrothe bis ins Veilchenblaue. Sein specif. Gew.

---

*) Poggend. Ann. LXII, 325. 333.

**) Ann. de Ch. et de Phys. X, 418.

***) Das. p. 414.

†) Poggend. Ann. LXI, 307.

= 3,303. Härte = 6. Er decrepitirt beim Erhitzen, gibt den grössten Theil seines Wassers erst im Glühen ab, schmilzt nicht, und gibt reines Blau mit Kobaltsolution. Mit Soda auf Platinblech gibt er die gefärbte Manganreaction, aber er erfordert dazu starkes und anhaltendes Daraufblasen. Die gefärbte Masse zeigt in verschiedenen Richtungen ein besonderes Farbenspiel zwischen Veilchenblau, Rothblau und Grün, welches im polarisirten Lichte noch schöner und merkwürdiger wird.

Er ist von Löwe *) analysirt worden, welcher ihn zusammengesetzt fand aus:

	Gefunden	Berechnet
Thonerde	85,131	85,10
Wasser	15,000	14,90
	100,131.	

Er hat also die Formel des Diaspors $= \dddot{\overline{Al}}\dot{H}$ oder A^3Aq.

Manganoxyd und Mangansuperoxyd.

Bekanntlich haben Hausmann und Turner (Jahresb. 1830, S. 188) die Manganoxyde in 4 mineralogische Species eingetheilt, nemlich 1) in Manganit (Manganoxydhydrat) $= \dddot{\overline{Mn}}\dot{H}$, 2) Hausmannit (Manganoxyd-Oxydul) $= \dot{M}n + \dddot{\overline{M}}n$, 3) Braunit (wasserfreies Manganoxyd) $= \dddot{\overline{M}}n$, und 4) in Pyrolusit, Braunstein (Mangansuperoxyd) $= \ddot{M}n$. Diesen fügte nachher Phillips (Jahresbericht 1831, S. 166) eine 5te Art hinzu, welche derselbe Varvicit nannte, und welche aus $\dddot{\overline{Mn}}\dot{H} + 2\ddot{M}n$ bestehen sollte, worüber ich aber die Vermuthung aussprach, dass es keine chemische

*) Privatim mitgetheilt.

Verbindung wäre, sondern ein Gemenge in Folge einer Epigenie, wodurch das Wasser in dem Hydrat allmälig gegen Sauerstoff ausgewechselt wurde. Diese Vermuthung hat Breithaupt *) zur Gewissheit erhoben, indem er die Veränderungen des Manganits am Fundorte selbst untersucht hat, wobei es sich zeigte, dass dieses Mineral, besonders an den Orten, welche den Saalbändern am nächsten liegen, und an denen, wenn auch nur langsam, ein Luftwechsel stattfindet, allmälig in den sogenannten Varvicit übergeht, wobei er seine äussere Form beibehält, aber so, dass man an den Stufen den veränderten Theil durch den Verlust von Festigkeit von dem noch nicht veränderten unterscheiden kann. Was den Pyrolusit anbetrifft, so theilt ihn Breithaupt in 2 Arten, nämlich in Polian oder *Lichtmanganerz*, welches in so harten Krystallen vorkommt, dass sie am Stahl Funken geben, und in *Weichmanganerz*, welches ebenfalls in Krystallen von ähnlicher Form vorkommt, aber welches abfärbt und einen loseren Zusammenhang hat. Diesen Polian hat Plattner, auf Breithaupt's Bitte, analysirt und dabei hat er sich als Mangansuperoxyd mit 0,615 Procent fremder Einmengungen herausgestellt, von denen 0,318 Procent in Feuchtigkeit bestehen. Breithaupt hat beobachtet, dass die Krystalle des Polian's ebenfalls aus dem harten Zustande in den loseren übergehen, so dass man sie an einerlei Stufe finden kann. Dieser Uebergang ist weniger leicht zu verstehen. Breithaupt äussert sich ausführlich darüber; mir will es scheinen, als

*) Poggend. Ann. LXI, 187.

bestände er entweder in dem Uebergange aus einer isomerischen Modification in die andere, z. B. aus $\ddot{M}n\beta$ in $\ddot{M}n\alpha$, oder er entsteht, was auch stattfinden kann, durch den Einfluss von Basen, welche ihn in Folge ihres Strebens, sich mit dem Superoxyd zu vereinigen, allmälig auflockern, ohne die kleinsten Theile darin zu verrücken, so dass die äussere Form verändert wird.

Wad.

Noch eine andere Art-Abänderung des Braunsteins ist das Wad. Ein solches ist von Rammelsberg*) untersucht worden. Dasselbe stammte von Kubbach bei Rübeland am Harz her und besass die Glaskopfstructur, schalenförmige, über einander gelagerte Schichten bildend, von bräunlich eisengrauer Farbe, fettig anzufühlen und von Fettglanz. Es gab:

Sauerstoffgas	13,48	
Manganoxydul	67,50	Sauerstoffgehalt = 15,14.
Kalkerde	4,22	
Baryterde	0,36	
Kali	3,66	
Wasser	10,30	
Eisenoxyd	1,01	Fremde Körper.
Kieselsäure	0,47	

Rammelsberg berechnet dies zu $\dot{R}\ddot{M}n^2 + 3\dot{H}$, worin $\dot{R}$ aus $\dot{M}n$, $\dot{K}$, $\dot{C}a$ und $\dot{B}a$ besteht, gemengt mit 35,13 Procent unverändertem Superoxyd. Aber wenn das verbundene Superoxyd 38,32 Procent beträgt, so ist offenbar wahrscheinlich, dass die Formel $= \dot{R}\ddot{M}n^4 + 3\dot{H}$ ist, auch wenn das entwickelte Sauerstoffgas derselben nicht entspricht.

*) Poggend. Ann. LXII, 157.

Eine Verbindung von Basen mit gewissen Atomen $\dddot{Mn}$ kann eine höhere Temperatur erfordern, als angewandt worden ist, um alle den Sauerstoff abzugeben, den es verlieren kann.

Igelström *) hat unter L. Svanberg's Leitung ein Wad von Mossebo, Mölltorps Kirchspiel in Westgothland analysirt, welches nach dem Trocknen bei + 100° zusammengesetzt gefunden wurde aus:

Manganoxyd	82,514
Eisenoxyd	0,773
Thonerde	6,301
Wasser	5,583
Kieselsäure	1,430
Kalkerde	1,911
Talkerde	0,694
	99,227.

Alkali oder Baryt sind nicht darin enthalten. L. Svanberg glaubt, dass es von einem Manganoxydhydrat und Thonerdehydrat ausgemacht werde $= 2\left.\begin{matrix}\dddot{Mn}\\ \dddot{Al}\end{matrix}\right\} + \dot{H}$.

Eisenoxydhydrat. Turgit.

Hermann **) hat ein Eisenoxydhydrat analysirt, welches in den turginschen Kupfergruben nicht weit von Bogoslawsk im Ural vorkommt. Es bildet derbe Massen, hat eine braunrothe Farbe und einen flachmuscheligen matten Bruch, gibt einen glänzenden Strich, hat 3,54 bis 3,74 specif. Gewicht. Wurde zusammengesetzt gefunden aus:

*) Öfversigt af K. V. Acad. Förhandl. 1844. S. 221.

**) Journ. für pract. Chem. XXXIII, 96.

Eisenoxyd	85,34
Wasser	5,31
Kupferoxyd } Bleioxyd }	1,85
Gebirgsart	7,50.

Er berechnet danach die Formel zu $2\ddot{F}e + \dot{H}$, und macht es also zu einem neuen Eisenoxydhydrat, welches er *Turgit* nennt. Da es ein einfaches Gemenge von Oxydhydrat mit wasserfreiem Oxyd sein kann, so ist kein hinreichender Grund vorhanden, weder das Ganze für ein Hydrat zu halten, welches auf einem anderen Wege nicht bekannt geworden ist, noch eine neue Mineralspecies daraus zu machen.

Einfache Silicate. Tafelspath.

Weidling*) hat den Tafelspath von Gökum in Upland analysirt. Er ist CS^2 mit sehr unbedeutenden Einmengungen von fremden Stoffen.

Talk.

Marignac**) und Descloizeaux haben den blättrigen Talk aus dem Chamouni-Thal analysirt. Die Blätter haben eine grüne Farbe, Perlmutterglanz und sind biegsam. Er besteht aus:

Kieselsäure	62,58	62,41
Talkerde	35,48	35,49
Eisenoxydul	1,98	2,06
Wasser	0,04	0,04
Spur von Mangan		

$= \dot{M}g\ddot{S}i + 3\dot{M}g$ oder M^4S^5.

Kerolit.

Meidling***) hat den Kerolit, ein talkarti-

*) Öfversigt af K. V. Acad. Förhandl. 1844. p. 92.

**) Ann. de Ch. et de Phys. X, 432.

***) Erstes Suppl. z. d. Handwörterb. des chemischen Theils der Mineralogie von Rammelsberg. S. 79.

ges Mineral von Zöblitz analysirt, und zusammengesetzt gefunden aus:

Kieselsäure	47,128
Talkerde	36,128
Eisenoxydul	2,922
Thonerde	2,570
Wasser	11,500
	100,248.

Mit Ausschluss der Thonerde (was jedoch unmöglich seine Richtigkeit haben kann), hat Rammelsberg die Zusammensetzung zu $2(\dot{M}g^5\dddot{S}i^2 + 2\dot{H}) + \dot{M}g\dot{H}$ berechnet, was wohl einfacher durch $3(\dot{M}g^2\dddot{S}i + \dot{H}) + (\dot{M}g\dddot{S}i + \dot{H}^2)$ ausgedrückt werden kann.

Serpentin.

Ivanoff*) hat einen krystallisirten Serpentin aus der Talov'schen Kupfergrube im Ural analysirt. Er bildet blass apfelgrüne Lamellen, welche hartem Asbest ähnlich sind, Fettglanz haben, sich leicht in der Richtung der Strahlen theilen lassen, ein weisses Pulver geben und 2,55 specif. Gewicht haben. Vor dem Löthrohre verhält er sich wie Serpentin. Er wurde zusammengesetzt gefunden aus:

Kieselsäure	40,80
Talkerde	40,50
Eisenoxydul	2,20
Manganoxydul	0,20
Kalkerde	0,42
Thonerde	3,02
Wasser	12,02
	99,24.

*) Annuaire du Journ. des Mines de Russie Année 1841. St. Petersb. 1844. S. 383.

Mit Ausschluss der Thonerde berechnet er ihn zu $2\dot{M}g^{3}\dddot{S}i^{2} + 3\dot{M}g\dot{H}^{2}$, welches die Formel des Serpentins ist.

Marchand und Jordan *) haben einen gelben Serpentin von Fahlun analysirt, welcher enthielt:

	Jordan	Marchand
Kieselsäure	40,32	40,52
Talkerde	41,76	42,05
Eisenoxydul	3,33	3,01
Thonerde	—	0,21
Wasser	13,54	13,85
Kohlige Substanz	—	0,30
	98,95	99,94.

Dies gibt ganz dieselbe Formel wie die vorhergehende.

Schweitzer **) hat 6 serpentinartige Mineralien analysirt:

1. Vom Findelgletscher bei Zermatt. Es ist eine derbe, gelbgrüne, durchscheinende Masse von 2,547 specif. Gewicht.

2. Vom Monte Rosa bei Zermatt. Es ist derb, schwefelgelb ins Grüne, an den Kanten durchscheinend, haftet an der Zunge, und hat 2,548 bis 2,553 specif. Gewicht.

3. Vom Col de Bréona im Canton Wallis. Es ist eine krummschiefrige Masse, die ins verworrene Fasrige übergeht. Lauchgrün, in dünnen Blättern halbdurchscheinend. Hat Glasglanz auf der Oberfläche, ist matter auf dem Bruche, in Blätter theilbar, von faserigem Gewebe.

*) Journ. f. pract. Chemie XXXII, 499.

**) Das. XXXIII, 378.

4. Von der Serpentinkuppe Ate chonire im Canton Wallis. Es ist eine dichte, halb krummschiefrige, halb faserige, schwarzgrüne Masse, die wenig glänzend und in feinen Splittern durchscheinend ist.

5. Von Zem? im Zillerthal in Tyrol. Es ist derb, aber strahlig faserig, berggrün, in dünnen Stücken durchscheinend, auf der Oberfläche fettglänzend, auf dem Bruch schwach seideglänzend. Lässt sich leicht theilen.

6. Von Zermatt. Ist eine krummschiefrige Masse, leicht theilbar in die dünnsten Blätter, blaugrün, halb durchscheinend mit lauchgrüner Farbe. Lässt sich in einer Richtung mit einem Messer schneiden. Gibt ein weisses Pulver.

Die Analysen gaben:

	1	2	3	4	5	6
Kieselsäure	43,60	43,66	44,22	44,22	41,69	43,78
Talkerde	40,46	41,12	37,14	36,41	40,33	28,21
Eisenoxydul	2,09	1,96	5,44	4,90	2,07	10,87
Wasser	14,73	13,57	12,43	13,11	12,82	14,60
Thonerde	—	0,64	1,10	1,36	1,56	2,25
	100,88	100,95	100,33	100,00	88,47	99,70.

Für die ersten 5 gibt er die Formel $2\dot{M}g\dddot{S}i + 2\dot{M}g + 3\dot{H}$, und für 6 $= 2\dot{M}g\dddot{S}i + \dot{M}g + 3\dot{H}$. Es versteht sich, dass $\dot{M}g$ eine grössere oder geringere Quantität $\dot{F}e$ einschliesst.

Süersen*) hat in dem Zöblitzer Serpentin vergebens Vanadin gesucht, aber ungefähr 3 Gran Chromoxyd in einer Unze Serpentin gefunden (Jahresb. 1845, S. 115).

*) Journ. f. pract. Chem. XXXI, 486.

Pimelit.

Schmidt*) hat unter H. Rose's Leitung einen Pimelit aus Schlesien untersucht. Er ist apfelgrün, derb, hat einen muschligen Bruch, fühlt sich mager an, haftet an die Zunge, hat 1,458 specif. Gewicht, nach dem Glühen nur noch 1,443. Wird in der Löthrohrflamme grau ohne zu schmelzen. Schmilzt nicht mit Soda, gibt aber bei der Reductionsprobe viel Nickel in metallischen Flittern. Er löst sich in Borax mit der gewöhnlichen Farbe des Nickels. Im Reductionsfeuer wird das Glas grau, ohne Kobaltfarbe. Mit Phosphorsalz gibt er ein tief braungefärbtes Glas, welches beim Erkalten fast farblos wird. Bei einem grossen Zusatz wird ein Kieselskelett erhalten.

Das bei + 100° völlig getrocknete Pulver wurde analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

Kieselsäure	54,63
Nickeloxyd	32,66
Talkerde	5,89
Kalkerde	0,16
Eisenoxydul	1,13
Thonerde	0,30
Wasser	5,23

Dies gibt die Formel $2\dot{N}i\ddot{S}i + \dot{H}$, worin ein wenig Nickeloxyd durch Talkerde und Eisenoxydul ersetzt ist.

Thonerdesilicate. Andalusit.

Haidinger**) hat sehr interessante Untersuchungen über durchsichtige, grün gefärbte Andalusiten beschrieben, welche von dem verstorbenen Dr. Pohl mitgebracht und im Rio

*) Poggend. Ann. LXI, 388.

**) Das. S. 295.

dos Americanos, zu Minas novas in Minas Geraës in Brasilien als abgerundete Gerölle gefunden worden waren. Sie zeigten, gleichwie der Diaspor, S. 338, einen Di- und Trichroismus, in Betreff welcher Phänomene ich auf die Abhandlung verweisen muss.

Staurolit. Jacobson *) hat unter H. Rose's Leitung den Staurolith vom St. Gotthardt analysirt und darin gefunden:

Kieselsäure	30,31	30,91	29,72	29,13
Thonerde	46,80	48,68	54,72	52,10
Eisenoxyd	18,08	15,37	15,69	17,58
Manganoxyd	—	1,19	—	—
Kalkerde	0,13	—	—	—
Talkerde	2,16	1,33	1,85	1,28
	97,48	97,48	101,98	100,10.

Bekanntlich ist dieses Mineral schwierig zu zersetzen, ein Grund, weshalb die Analysen, welche wir davon besitzen, unter sich sehr variiren. Die beiden letzten Analysen sind als die am besten geglückten anzusehen, und sie geben die Formel $\ddot{\text{A}}\text{l}^2\dddot{\text{S}}\text{i}$ oder A^2S, wenn in $\ddot{\text{A}}\text{l}$ das Eisenoxyd einbegriffen wird, welches in wechselnden Verhältnissen die Thonerde ersetzt. Das nach der Formel berechnete Resultat ist:

Kieselsäure	29,25
Thonerde	54,23
Eisenoxyd	16,52

Sillimanit. Staaf **) hat unter L. Svanberg's Leitung den Sillimanit von Pettypang bei Saybrook in Connecticut (Jahresb. 1844, S. 278) analysirt, und darin gefunden:

---

*) Poggend. Ann. LXII, 419.

**) Öfserfigt af. K. V. Acad. Förhandl. 1844, p. 91.

Kieselsäure	33,362	Sauerstoffgehalt =	19,432	2
Thonerde	58,622	27,379	28,031	3
Eisenoxyd	2,174	0,652		
Talkerde	0,398			
Kalkerde	Spur			
Flüchtiges	0,428			
	98,984.			

Er ist also eben so zusammengesetzt, wie der Disthen, $= A^5 S^2$.

Cimolit.

Ilimoff*) hat den Cimolit analysirt, welcher ein mächtiges Lager bei dem Dorfe Ekaterinowska im Alexandrowschen Districte bildet. Er besteht aus weissen, unregelmässigen, compacten Massen, ist durchsichtig, etwas fettig anzufühlen, und hat einen erdigen Bruch. Sein specif. Gewicht = 2,277. Er saugt Wasser mit Geräusch ein, aber er zerfällt nicht dadurch, wiewohl er sich leicht damit zu einer zusammenhängenden Masse anrühren lässt. Er schmilzt nicht vor dem Löthrohre, gibt ammoniakalisches Wasser und schwärzt sich im Kolben. Wurde zusammengesetzt gefunden aus:

Kieselsäure	66,00	63,52
Thonerde	24,18	23,55
Wasser	9,47	12,10
	99,65	99,17.

Er ist $= \ddot{A}l \dddot{S}i^5$, was nach der ersten Analyse verbunden wäre mit 2, und nach der letzten mit 3 Atomen Wasser. Für die erste Analyse war die Probe bei einer zu starken Hitze getrocknet worden. Er hält daher die letztere, oder AS^5

*) Annuaire du Journal des Mines de Russie. Année 1844. St. Petersb. 1844. p. 336.

$+ 3Aq$ für die richtige. Mullet*) hat einen Porcellanthon von Nowth in der Nähe von Dublin analysirt, welcher ebenfalls AS^3 enthielt, mit Trisilicaten von Kalk und Eisenoxyd in geringer Menge.

Manganoxydulsilicat. Tephroit.

H. Rose**) hat den Tephroit von Sparta in New-Jersey analysirt. Es ist ein aschgraues Mineral, welches sich in der Luft schwärzt, eine krystallinische Textur und Diamantglanz hat. Wurde zusammengesetzt gefunden aus:

Kieselsäure	28,66
Manganoxydul	68,88
Eisenoxydul	2,92.

Er ist $= \dot{M}n\ddot{S}i + 2\dot{M}n$ oder $= mnS$.

Photizit.

H. Rose führt an, dass ein anderes, gelbbraunes Mangansilicat vom Harz, Photzit genannt, unter seiner Leitung von Simpson analysirt worden ist, mit folgendem Resultat:

Kieselsäure	75,74
Manganoxydul	12,84
Kalkerde	1,46
Eisenoxydul	1,44
Talkerde	1,50
Wasser	8,69
	101,67.

Dies gibt ziemlich ungezwungen die Formel $\dot{M}n\ddot{S}i^3 + 2\dot{H}$, wenn $\dot{C}a$, $\dot{M}g$ und $\dot{F}e$ einen Theil des Manganoxyduls ersetzen. Aber Rose hält mit vielem Grund ein so zusammengesetztes Manganoxydulsalz für wenig wahrscheinlich, und

*) L. and E. Phil. Mag. XXV, 149.

**) Poggend. Ann. LXII, 145.

er betrachtet dasselbe als ein Gemenge von einem anderen Mangansilicat mit fein zertheiltem Quarz.

Zinksilicat. Willemit.

Levy *) hat wasserfreies, basisches kieselsaures Zinkoxyd beschrieben, welches er, zur Unterscheidung von dem wasserhaltigen, *Willemit* genannt hat. Es wurde vorher Hebetin genannt. Das Mineral kommt ziemlich häufig bei Moresnet vor, theils massiv, theils warzenförmig, theils in sechsseitigen Prismen, die sich in ein stumpfes Rhomboëder endigen. Die Krystalle sind farblos und durchsichtig, wohl ausgebildet aber klein. Oft sind die Seiten ein wenig wellenförmig, und zuweilen sind die Krystalle gelblich oder bräunlich gefärbt. Specif. Gewicht = 4,18. Es hat einen Durchgang rechtwinklig gegen die Axe. Die Bruchfläche ist muschlig. Die Krystalle ritzen Glas und Apatit, aber sie werden von einer Stahlspitze geritzt. Vor dem Löthrohre werden sie trübe und geben im Reductionsfeuer einen Zinkrauch. Mit Säuren gelatiniren sie. Sie wurden zusammengesetzt gefunden aus:

Kieselsäure	27,05
Zinkoxyd	68,40
Eisenoxydul	0,75
Glühverlust	0,03
	96,23

$= \dot{Z}n\ddot{S}i + 2\dot{Z}n$ oder $= \dot{Z}n^3\ddot{S}i$.

Hopeit.

In den Höhlungen des Galmei's von Moresnet, so wie auch von Vieilla Montagne bei Lüttich (Jahresb. 1826, S. 198) kommt ein sehr seltenes Mineral in kleinen Krystallen vor, welches *Hopeit* genannt worden ist. Levy überzeugte sich, dass

*) Ann. des Mines 4. Ser. IV, 513.

es Zinkoxyd und Cadmiumoxyd enthält, von denen er glaubt, dass sie darin mit Borsäure oder mit Phosphorsäure verbunden seien.

Hermann*) hat krystallisirtes, wasserhaltiges, kieselsaures Zinkoxyd von Nertschinsk analysirt. Es hatte 3,871 specif. Gewicht, und gab:

Kieselsäure	25,38	25,96
Zinkoxyd	62,85	65,66
Wasser	9,07	8,38
Bleioxyd	2,70	—

Danach berechnet er die Formel $\dot{Z}n^5\dddot{S}i + 2\dot{H}$. Aber er führt nicht an, welche von den Analysen der Berechnung zu Grunde liegt. Nach der angegebenen Formel ist das Mineral zusammengesetzt aus 24,88 Kieselsäure, 65,43 Zinkoxyd und 9,69 Wasser. Da nun Hermann weniger Wasser erhalten hat, als erhalten werden musste, wenigstens bei der Analyse, welche die grösste Quantität Zinkoxyd gab, während in beiden Analysen zu viel Kieselerde gefunden wurde, so will es danach scheinen, als wenn das Untersuchte vielleicht nichts Anderes gewesen ist, als die gewöhnliche Verbindung $= 2\dot{Z}n^3\dddot{S}i + 3\dot{H}$, was wohl am besten durch die Krystallform des Minerals aufzuklären sein dürfte.

Kupferoxydsilicat Dioptas.

Damour**) hat den Dioptas analysirt und dadurch vollkommen dasselbe Resultat, wie Hess (Jahresb. 1830, S. 197) erhalten, nämlich $2\dot{C}u\dddot{S}i + \dot{C}u + 3\dot{H}$ oder $\dot{C}u^3\dddot{S}i^2 + 3\dot{H}$.

Silicate mit mehreren Basen. Feldspathe.

Kersten***) hat drei Feldspathe von Eger-

*) Journ. für pract. Chem. XXXIII, 98.

**) Ann. de Ch. et de Phys. X, 485.

***) Poggend. Ann. LXIII, 123.

sund in Norwegen untersucht, und sie zusammengesetzt gefunden aus:

	1	2	3
Kieselerde	52,30	52,45	52,20
Thonerde	29,00	29,85	29,05
Eisenoxyd	1,95	1,00	0,80
Kalkerde	11,69	11,70	12,10
Talkerde	0,15	0,16	0,13
Natron	4,01	3,90	4,70
Kali	0,50	0,60	

Ihre Formel wird $\dot{R}\ddot{S}i + \ddot{\ddot{R}}\ddot{S}i$, welches die Zusammensetzungsart des Labradors ist.

Aventurin-Feldspath.

Scheerer*) hat einen von Weibye in Österådalen bei Tvedestrand gefundenen Aventurin-Feldspath von ausgezeichneter Schönheit analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

Kieselsäure	61,50
Thonerde	23,77
Eisenoxyd	0,16
Kalkerde	4,78
Natron	8,50
Kali	1,29
	100,00.

Er ist also ein Oligoklas. Das Farbenspiel darin rührt von einer unzähligen Menge äusserst kleiner Eisenoxydkrystalle her, welche mit ihren am meisten entwickelten Flächen (o P) sowohl wechselseitig als auch mit gewissen Combinationsflächen des Oligoklases parallel liegen. Davon ist die Folge, dass wenn Sonnenlicht darauf fällt, sie alle dasselbe gleichzeitig reflectiren, aber sie sind zugleich auch so dünn, dass sie mit der

*) Nyt Magaz. for Naturvidenskaberne. IV, 333.

rothen Farbe des Eisenoxyds durchsichtig sind. Unter einem zusammengesetzten Mikroskope zeigen sich diese Krystalle von der Masse des Minerals dicht umschlossen. Eine ähnliche Einmengung von kleinen Quantitäten eines fremden Minerals in anderen betrachtet Scheerer als die Ursache der unwesentlichen Bestandtheile, welche so oft bei Analysen erhalten werden.

Rother Albit von Kimito.

Chodnew *) hat unter Rose's Leitung den rothen Albit von Kimito in Finland analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

Kieselsäure	63,80
Thonerde	21,31
Kalkerde	0,47
Natron	12,04
Nali	1,98
	99,60.

Dies ist wiederum die Zusammensetzung des Oligoklases oder Natronspodumens $= \dot{R}\dddot{S}i + \dddot{R}\dddot{S}i^2$. Diese Ungleichheit in der Zusammensetzung mit dem sogenannten blumigen Albit von Finbo bei Fahlun, dessen blumiges Gefüge jener vollkommen nachahmt, wäre in der That sehr merkwürdig. Die rothe Farbe rührt nicht von Eisenoxyd her, denn dieses konnte nicht darin gefunden werden. Bei Finbo und Ytterby trifft man häufig die Mineralien roth an, welche am nächsten den Yttro-Tantalit umgeben, was ausweisen dürfte, dass der letztere das Färbende darin ist, wiewohl in äusserst geringer Menge.

Im Uebrigen sind in H. Rose's Laborato-

*) Poggend. Ann. LXI, 390.

rium *) die Albite von Schreibershau (Riesengebirge), vom St. Gotthard und von Snarum in Norwegen analysirt worden, deren Zahlenresultate hier anzuführen ich für überflüssig erachte.

Deville **) hat einen feldspathähnlichen, krystallisirten Oligoklas vom Pic von Teneriffa analysirt.

Saccharit.

Ein aus ähnlichen Bestandtheilen zusammengesetztes Mineral kommt in Schlesien zusammen mit dem Pimelit vor, welches wegen seiner Aehnlichkeit in der körnigen Bildung mit Hutzucker den Namen *Saccharit* ***) erhalten hat. Es ist theils rein weiss, theils in Folge einer Einmengung von Pimelit ins Apfelgrüne fallend. Spec. Gew. = 2,668. Schmilzt nicht vor dem Löthrohre und sehr schwierig mit Soda, aber es löst sich in Boraxglas klar und in Phosphorsalz mit Kieselskelett auf. Es wurde unter Rose's Leitung von Schmidt analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

		Sauerstoffgehalt	
Kieselsäure	58,93		= 30,613
Thonerde	23,50	10,976	= 11,37
Eisenoxyd	1,27	0,397	
Nickeloxyd	0,39	0,085	3,798
Kalkerde	5,67	1,592	
Talkerde	0,56	0,220	
Kali	0,05	0,009	
Natron	7,42	1,892	
Wasser	2,21		1,96.

*) Poggend. Ann. LXI, 390. 392. 393.
**) L'Institut, No 549. S. 227.
***) Poggend. Ann. LXI, 385.

Für das wasserfreie Mineral wird die Formel $= \dot{R}^3 \dddot{Si}^2 + 3\ddot{R} \dddot{Si}^2$, und für das wasserhaltige $= 2(\dot{R}^3 \dddot{Si}2 + 3\ddot{R} \dddot{Si}^2) + 3\dot{H}$. Dies ist die Zusammensetzungsart des Leucits.

Melilit und Humboldtilit.

Descloizeaux*) hat die Krystallform des Melilits und Humboldtilits (Jahresb. 1845, S. 313) untersucht. Sie ist bei beiden gleich und wird von einem Prisma mit quadratischer Basis ausgemacht. Er hält es für sicher, dass der Sommerwillit und Sarcolit vom Vesuv, welche in derselben Form krystallisiren, von derselben Verbindungsart ausgemacht werden, nämlich von $2\dot{R}^3 \dddot{Si} + \ddot{R} \dddot{Si}$, worin $\dot{R} = \dot{C}a$ ist, in etwas ersetzt durch $\dot{M}g$, $\dot{K}$, $\dot{N}a$ und $\ddot{R}$ ist $= \ddot{A}l$ gemengt mit $\ddot{F}e$.

Gehlenit.

Damour**) hat den Gehlenit aus dem Fassathale analysirt und die dafür früher gefundene Zusammensetzung und Formel $= 2\dot{R}^3 \dddot{Si} + \ddot{R}^2 \dddot{Si}$ bestätigt gefunden. $\dot{R}$ ist darin hauptsächlich Kalk, ersetzt durch ein wenig Natron und Talkerde, und $\ddot{R}$ hauptsächlich Thonerde, zu $\frac{1}{5}$ ersetzt durch Eisenoxyd.

Parantin.

Berg***) hat unter L. Svanberg's Leitung das violette derbe Mineral analysirt, welches im Bocksäters Kalkbruche in Drothems Kirchspiel in Ostgothland vorkommt. Es besteht aus:

---

*) Ann. de Chem. et de Phys. X, 69.

**) Das. p. 66.

***) Öfversigt af K. Vet. Acad. Förhandl. 1844, p. 94.

Kieselsäure	46,353
Thonerde	26,339
Eisenoxyd	0,316
Kalkerde	17,002
Talkerde	0,543
Kali	0,318
Natron	4,710
Flüchtiges	1,596
Unzersetztes	0,988
	98,165.

Dies Resultat stimmt nahe mit dem der Analyse überein, welche Hisinger mit einem ähnlich gefärbten derben Mineral von Borkhult *) ausgeführt hat, und daraus ergibt es sich, dass diese Mineralien Parantin sind $= \dot{R}^3\dddot{Si}^2 + 2\ddot{Al}\dddot{Si}$, worin $\dot{R}$ hauptsächlich Kalkerde ist, ersetzt in geringer Menge durch Natron und Talkerde.

Nephrit.

Rammelsberg **) hat den echten türkischen Nephrit analysirt und ihn bestehend gefunden aus:

Kieselsäure	54,68
Kalkerde	26,01
Talkerde	16,06
Eisenoxydul	2,15
Manganoxydul	1,39
Glühverlust	0,68.

Dies nähert sich $\dot{R}^3\dddot{Si}^2$. Aber der Gehalt an Kieselsäure ist ein wenig zu geringe, jedoch nicht mehr, dass wenn die Metalloxyde in Gestalt von Oxyd-Oxydulen das Färbende ausmachen, die Formel ziemlich passt.

*) Afhandl. i Fysik, Kemi och Mineralogi. III, 306.

**) Poggend. Ann. LXII, 148.

Pennin, Chlorit und Ripidolith.

Marignac*) und Deseloizeaux haben den Pennin und den Hexagonal-Chlorit untersucht. Den Pennin fanden sie nach der Formel $2\dot{M}g\ddot{A}l + 5\dot{M}g^2\dddot{S}i + 10\dot{H}$ zusammengesetzt:

	Gefunden	Berechnet
Kieselsäure	33,95	33,69
Thonerde	13,46	13,75
Chromoxyd	0,24	$\ddot{F}e$ 1,90
Eisenoxyd	6,12	$\dot{F}e$ 3,58
Talkerde	33,71	33,95
Wasser	12,52	13,13
	100,00	100,00

Der hexagonale Chlorit wurde nach der Formel $\dot{M}g\ddot{A}l + 2\dot{M}g^2\dddot{S}i + 4\dot{H}$ zusammengesetzt gefunden, indem er gab:

	Von Ala	Von Sibirien
Kieselsäure	30,01	30,27
Thonerde	19,11	19,89
Eisenoxyd	4,81	4,42
Talkerde	33,15	33,18
Wasser	12,52	12,54
	99,60	100,25,

was sie zu der folgenden interessanten Zusammenstellung mit dem Ripidolith (Jahresb. 1841, S. 233) veranlasst hat:

$$\text{Ripidolith} = 2MgA^3 + 3Mg^2S^3Aq^2$$
$$\text{Chlorit} = 2MgA^3 + 4Mg^2S^3Aq^2$$
$$\text{Pennin} = 2MgA^3 + 5Mg^2S^3Aq^2.$$

In allen diesen Formeln ist ein wenig Talkerde durch Eisenoxydul und ein wenig Thonerde

*) Ann. de Ch. et de Phys. X, 427.

durch Eisenoxyd, mit einem Wort ein wenig $\dot{M}g\dddot{A}l$ durch $\dot{F}e\dddot{F}e$ ersetzt.

Leuchtenbergit.

Hermann *) macht darauf aufmerksam, dass der Leuchtenbergit (Jahresb. 1844, S. 267) nach der davon angegebenen Zusammensetzung zu derselben Verbindungsart, wie jene gehören müsse.

Glimmer.

Lohmeyer **) hat unter H. Rose's Leitung den hexagonalen Lithionglimmer von Zinnwald analysirt, und zusammengesetzt gefunden aus:

Kieselsäure	42,97
Thonerde	20,59
Eisenoxyd	14,18
Manganoxyd	0,83
Kali	10,02
Natron	1,41
Lithion	1,60
Fluor	6,35
Chlor	0,21
Flüchtiges	0,22
	98,38.

Dies entspricht ziemlich gut der Formel KF + $\ddot{R}^2\dddot{S}i^5$, wenn in K ein wenig Natrium und Lithium eingeht, und wenn $\ddot{R}$ ein Gemenge von Thonerde und Eisenoxyd ist.

Eben so hat Chodnew einen schwarzgrünen Glimmer vom Vesuv untersucht, welcher bestand aus:

Kieselsäure	40,91
Thonerde	17,79
Eisenoxyd	11,02

*) Journ. f. pract. Chem. XXXI, 99.
**) Poggend. Ann. LXI, 377.

Talkerde	19,04
Kalkerde	0,30
Kali	9,96,

er enthielt aber weder Fluor noch Chlor. Formel $\dot{M}g^3\ddot{S}i + \ddot{A}l\ddot{S}i$, wenn in $\dot{M}g$ Kali und in $\ddot{A}l$ Eisenoxyd eingeht.

Axinit.

Haidinger *) hat die Farben-Verhältnisse des Axinits untersucht und gezeigt, wie sich das Farbenspiel zu der Krystallisation verhält. In Betreff der speciellen Angaben muss ich auf die Abhandlung verweisen.

Aegirin.

Scheerer **) hat darauf aufmerksam gemacht, dass das Mineral, welches von **Esmark** Aegirin genannt worden ist, von zwei einander ähnlichen aber nicht identischen Mineralien ausgemacht wird, von denen das eine, welches analysirt worden ist, eine Art Hornblende ist. Das andere, welches mehr dem Augit ähnlich ist, scheint jedoch eine eigenthümliche Species zu sein. Beide kommen zusammen auf einer Insel am Skamsfjord in der Nachbarschaft von Brevig vor. Das eigenthümliche Mineral bildet einige Zoll lange und häufig ein Paar Zoll dicke, schwarze Krystalle. Es ist noch nicht analysirt worden.

Verwitterte Hornblende.

Rammelsberg ***) hat unter seiner Leitung verwitterte Krystalle der Hornblende von Wolfsberg bei Cernosin im Pilsener Kreise in Böhmen analysiren lassen. Sie liessen sich einem Theil nach durch Salzsäure zersetzen. Was sich da-

*) Poggend. Ann. LXIII, 147.
**) Das., LXI, 543.
***) Das., LXII, 142.

durch nicht zersetzte, wurde nachher auf andere Weise aufgeschlossen. Die Analyse gab:

	Durch Säure Zersetztes	Durch Säure nicht Zersetztes
Kieselsäure	37,03	48,94
Eisenoxyd	25,59	25,54
Thonerde	16,50	12,76
Kalkerde	8,15	11,39
Talkerde	3,70	1,37
Wasser	8,35	—
	99,32	100,00.

Das erstere kann die Formel $\dot{R}^5\dddot{Si} + 4\dddot{R}\dddot{Si} + 6\dot{H}$, und das letztere die Formel $3\dot{R}\dddot{Si} + 4\dddot{R}\dddot{Si}$ erhalten. Das letzte enthält also $2\dddot{Si}$ mehr als das erstere.

Die unveränderte Hornblende-Art selbst bestand aus:

Kieselsäure	40,27
Eisenoxyd	15,34
Thonerde	16,36
Kalkerde	13,80
Talkerde	13,38
Wasser	0,46
	99,61.

Man erkennt also, dass bei dem Verwittern hauptsächlich Kalkerde und Talkerde weggeführt sind, und dass sich das Eisenoxydul höher oxydirt hat. Wahrscheinlich ist dabei ein kohlensäurehaltiges Wasser das Lösungsmittel der Erden gewesen.

Baltimorit.

Von dem im vorigen Jahresberichte, S. 293, angeführten Baltimorit hat Rammelsberg*) gezeigt, dass er mit v. Kobell's schillerndem As-

*) Poggend. Ann. LXII, 137.

best identisch ist, welcher letztere den Namen *Chrysotil* erhalten hat, dessen Zusammensetzung mit $2\dot{M}g^2\dddot{S}i + 3\dot{H}$ ausgedrückt werden kann, worin ein Theil der $\dot{M}g$ durch $\dot{F}e$ ersetzt ist.

Dipyr. Delesse*) hat den Dipyr von Mauléon analysirt, welcher besteht aus:

Kieselsäure	55,5
Thonerde	24,8
Kalk	9,6
Natron	9,4
Kali	0,7.

Dies entspricht ziemlich der Formel $= NS^4 + CS^5 + AS$.

Pyroxen. Unter L. Svanberg's Leitung sind zwei Pyroxene von schwedischen Fundorten, der eine, von Längbanshyttan, von Reutersköld**) und der andere, von Nordmark, von Baron Funck analysirt worden. Sie gaben:

	L.	N.
Kieselsäure	53,558	52,176
Kalkerde	23,863	22,002
Talkerde	16,271	7,058
Eisenoxydul	4,478	16,125
Manganoxydul	1,874	1,609
Thonerde	0,250	0,418
	$CS^2 + MS^2$	$CS^2 + \frac{M}{F}S^2$.

Vanadin-Bronzit. Schafhäutl***) hat einen vanadinhaltigen, grossblättrigen Bronzit von Bracco analysirt, welcher bestand aus:

*) Annal. des Mines, 4 Ser. IV, 609.

**) Öfversigt af K. Vet. Acad. Förhandl. 1844, p. 92.

***) Ann. d. Chem. und Pharm. LI, 254.

Kieselsäure	49,500
Thonerde	5,550
Kalkerde	18,126
Talkerde	14,118
Eisenoxydul	3,277
Vanadinoxyd	3,650
Natron	3,750
Wasser	1,770
	99,741.

Damour*) hat den Hypersthen von Labrador analysirt und ihn zusammengesetzt gefunden aus:

Hypersthen.

Kieselerde	51,36
Kalkerde	3,09
Talkerde	21,31
Eisenoxydul	21,27
Manganoxydul	1,32
Thonerde	0,37
	98,72.

Dies entspricht nothdürftig der Formel $\dot{R}^3 \ddot{S}i^2$ oder rS^2, ohne dass man ein bestimmtes Verhältniss erkennt, nach welchem die Bisilicate der verschiedenen Basen sich vereinigt haben.

Rammelsberg**) hat den Phakolith von Leipa in Böhmen analysirt und dabei mehr Wasser und Kieselsäure, aber weniger Kalk gefunden, als die im Jahresberichte 1843, S. 206, angeführte Analyse von Anderson ausweist. Rammelsberg hat nämlich gefunden:

Phakolith.

Kieselsäure	46,46	46,20
Thonerde	21,45	22,30
Kalkerde	10,45	10,34

*) Ann. des Mines, 4 Ser. V, 157.

**) Poggend. Ann. LXII, 149.

Talkerde	—	0,34
Natron	0,95	1,77
Kali	1,29	
Wasser	19,40	19,05

was er berechnet zu $2\dot{R}\dddot{S}i + \ddot{A}l^2\dddot{S}i^5 + 10\dot{H}$. Er bemerkt, dass seine Analyse mit der des Levyn's von Connel ganz übereinstimmte.

Granaten.

Unter L. Svanberg's*) Leitung sind zwei Granaten von schwedischen Fundorten analysirt worden, der eine, von Garpenberg, vom Grafen Wilh. Wachtmeister, und der andere, von Brena in Vestra Wingåkars Kirchspiel in Westmanland, von Bahr.

Kieselsäure	39,419	37,16
Thonerde	20,276	19,30
Eisenoxydul	24,819	37,65
Manganoxydul	7,507	3,19
Kalkerde	2,632	0,90
Talkerde	3,692	2,03
	98,345	100,23

Pyrophyllit.

Teschemacher**) hat es sehr wahrscheinlich gemacht, dass der Vermiculit von Milburg in Massachusets dasselbe Mineral, wie Pyrophyllit ist, indem er sowohl sämmtliche äussere Charactere desselben besitzt, als auch dessen Verhalten vor dem Löthrohre hat, ungeachtet Thomson's Analyse (Jahresb. 1838, Tabelle zu S. 205) sehr von der von Hermann (Jahresb. 1831, S. 168, und 1834, S. 167) abweicht.

Dieses Mineral wurde im vergangenen Herbst auf der Halde der verlassenen Vestanå Eisengrube

*) Öfversigt af. K. V. Acad. Förhandl. 1844, p. 92.

**) Lond. and Edinb. Phil. Mag. XXV, 234.

im Kirchspiel Näsum, Gouvernement Christiansta, von Johannessen *) gefunden, und die Zusammensetzung mit der Angabe von Hermann übereinstimmend gefunden.

Beaumontit.

Vor einigen Jahren beschrieb Levy ein neues Mineral, welches er Beaumontit nannte (Jahresb. 1841, II, S. 217). Von diesem hat Alger **) dargelegt, dass es nichts anderes ist als Heulandit, was auch mit einem anderen Mineral der Fall ist, welches nach Hitchcock den eigenen Nahmen Lincolnit erhalten hat.

Orthit.

In Bezug auf H. Rose's Angabe (Jahresb. 1845, S. 318), nach welcher derselbe Beryllerde in dem Orthit von Hitterö gefunden hat, hat Scheerer ***) seine Untersuchung über die Zusammensetzung dieses Orthits mit besonderer Rücksicht auf die Entdeckung der Beryllerde darin wiederholt, ohne jedoch eine Spur derselben darin zu erkennen. Er hat ferner eine allgemeine Uebersicht der Zusammensetzung, der Art-Abänderungen und der Krystallform der Orthite mitgetheilt, welche für die richtige Kenntniss dieses Minerals von grosser Wichtigkeit ist, jedoch von der Beschaffenheit, dass sie einen kurzen Auszug nicht gestattet.

Bodenit.

Breithaupt †) hat vorläufig angezeigt, dass zu Boden bei Marienberg im sächsischen Erzgebirge ein ceriumhaltiges, orthitähnliches Mineral gefunden worden sei, für welches er auch sogleich den Namen *Bodenit* bereit hat.

*) Öfversigt af K. V. Acad. Förhandl. 1845, p. 9.

**) Sillimans Americ. Journ. XLVI. 233.

***) Poggend. Ann. LXI, 636.

†) Das. LXII, 273.

Eudialith.

Rammelsberg *) hat den Eudialith von Grönland analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

Kieselsäure	47,59	49,92
Zirkonerde	15,44	16,88
Eisenoxydul	10,49	6,97
Manganoxydul	0,25	1,15
Kalkerde	11,09	11,11
Natron	11,81	12,28
Kali	0,70	0,65
Chlor	1,19	1,19
Glühverlust	1,23	0,37
	99,79	100,52.

Rammelsberg stellt folgende Formel als wahrscheinlich dafür auf: $2\dot{R}^3\ddot{Si}^2 + \ddot{Zr}\ddot{Si}^2$. Diese Formel wird durch den von **Svanberg** in dem Eudialith gefundenen neuen Körper (vgl. S. 149) eine Veränderung erleiden.

Titanate.
Sphen.

H. Rose **) hat den Sphen vom Zillerthal, von Arendal und von Passau analysirt. Dieses Mineral gehört zu denen, die schwierig so zu analysiren sind, dass man ein richtiges Resultat erhält. Das Mineral wurde theils durch concentrirte Schwefelsäure und theils durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali zersetzt. In dem ersteren Falle erhält man einen in siedendem kohlensauren Natron unlöslichen Rückstand der Kieselsäure eingemengt, der nicht unzersetztes Mineral ist, sondern eine Verbindung in anderen Verhältnissen, und welcher zersetzt und analysirt werden muss; und in dem letzteren Falle erhält man zu viel Kieselsäure, weil diese eine Portion schwefelsaures Kali in der Art bindet, dass Wasser sie nicht auszieht. Die

*) Poggend. Ann. LXIII, 142.
**) Das. LXII, p. 253.

Kieselsäure muss daher nachher im Sieden mit kohlensaurem Natron behandelt und das darin Ungelöste wieder mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen werden. In allen Beziehungen ist es schwierig, bei diesen Analysen keinen Ueberschuss zu bekommen.

Die verschiedenen Analysen gaben:

Kieselsäure	33,82	32,29	31,20	30,63
Titansäure	41,84	41,58	40,92	42,56
Kalkerde	22,86	26,61	22,25	25,00
Eisenoxyd	—	1,07	5,63	3,93
	98,52	101,55	100,00	102,12.

Rose berechnet die Zusammensetzung $= \dot{C}a^3 \dddot{S}i + \ddot{T}i^3 \dddot{S}i$, wonach das berechnete Resultat so ausfällt:

Kieselsäure	30,93
Titansäure	40,47
Kalkerde	28,60,

womit die Resultate der Analysen auch übereinzustimmen scheinen, wenn ein Theil von $\dot{C}a$ durch $\dot{F}e$ ersetzt wird. Aber der theoretische Grund, worauf diese Formel gebaut ist, scheint mir nicht recht annehmbar zu sein. Wenn nämlich auch die Titansäure als Basis betrachtet wird, so ist sie doch als solche so unvergleichbar viel schwächer als die Kalkerde, dass ein im Maximum basisches Salz dieser Erde sie von der Säure, womit sie verbunden ist, austreiben muss, und wenn die Kalkerde dennoch nicht durch die Säure, welche sie davon genommen hat, gesättigt wird, so muss sich der Ueberschuss von der Kalkerde mit der ausgetriebenen Titansäure vereinigen. Dies scheint mir unbestreitbar richtig zu sein. Ist dem nun

aber so, so muss die Formel in $2\dot{C}a\dddot{S}i + \dot{C}a\ddot{T}e^{5}$ umgeändert werden.

Greenowit. Ich erwähnte im letzten Jahresberichte S. 321, dass Breithaupt Gründe aufgefunden habe, den Greenowit als einen Sphen zu betrachten, worin die Kalkerde durch Manganoxydul ersetzt worden sei. Delesse *) hat eine kurze Nachricht von seinen darüber angestellten Versuchen mitgetheilt, welche ausweisen, dass Kalkerde die hauptsächlichste Basis darin ist, und er gibt folgende Formel $(2\dot{R}^{5}\dddot{S}i + \dot{R}\ddot{T}i^{2}) + 3\dddot{S}i\ddot{T}i^{2}$, d. h. 7 Atome $\dot{R}$, 5 Atome $\dddot{S}i$, und 8 Atome $\ddot{T}i$, welche nach richtigeren Ansichten zusammengepaart die Formel $2\dot{C}a\ddot{T}i^{4} + 5\dot{C}a\dddot{S}i$ geben, und also eine wirklich neue Species von einfacher Zusammensetzung ausmachen.

Titaneisen. Bekanntlich haben Mosander's Untersuchungen mehrerer Arten von Titaneisen ergeben, dass titansaures Eisenoxydul, $\dot{F}e\ddot{T}i$, darin enthalten ist, gemengt mit $\dddot{F}e$ in ungleichen Verhältnissen, ungefähr so, wie isomorphe Körper häufig zusammenkrystallisiren. Diese Isomorphie erklärte Mosander so, dass Ti und Fe, wie bekannt, isomorph sind, und dass, wenn man in einer solchen krystallisirten Verbindung Fe als durch Ti ersetzt betrachtet, das Ganze $= \dddot{F}e$ wird, dessen Krystallform es dann haben müsse. Diese Erklärung findet H. Rose **) mehr geistreich als begründet, und suchte daher diese Isomorphie nach einer anderen Ansicht zu erklären, nämlich dadurch, dass $2\dot{F}e\ddot{T}i$ in der That $\dddot{F}e\dddot{T}i$ sind, und dass das Titaneisen

*) L'Institut, No. 568, p. 381.

**) Poggend. Ann. LXII, 119.

an sich selbst nichts anderes ist, als eine Verbindung von Eisenoxyd und Titansesquioxydul, wodurch eine Ursache zur Isomorphie mit dem Eisenoxyd besser einleuchte. Rose hat für diese Ansicht viele Stützen gesammelt, welche jedoch sämmtlich mehr oder weniger indirect sind. Auch v. Kobell *) hat sie zu unterstützen gesucht. Aber sie hat so wichtige directe Gründe gegen sich, dass sie schwerlich das Bürgerrecht in der Wissenschaft erlangen kann. Ein grosser Theil des Titaneisens z. B. ist magnetisch, was nicht der Fall sein könnte, wenn das Eisen als Oxyd darin wäre. Aber ausserdem, wie auch 2 Atome Eisen, 2 Atome Titan und 6 Atome Sauerstoff zusammengelegt sein mögen, um Titaneisen zu bilden, so müssen doch alle Sauerstoffatome sowohl von dem Eisen als auch von dem Titan berührt werden, und wie ist in einem solchen Falle zu bestimmen, welchem Metalle ein oder mehrere Sauerstoffatome angehören? Das Sichere ausserdem ist, dass hier die Atome der Grundstoffe der Vereinigungskraft auf eine solche Weise folgen, dass die innigste Vereinigung entsteht, worin sie in der vorhandenen Atomzahl verbunden werden können, d. h. das elektropositive Metall bildet die stärkste Basis, und das elektronegative die stärkste Säure, woraus theoretisch die Verbindung $\dot{Fe}Ti$ folgen muss.

Delffs **) hat bemerkt, dass von dem Titaneisen 2 Arten vorkommen, von denen die eine

*) Poggend. Ann. LXII, 599.
**) Jahrb. für pr. Pharmacie, VIII, 235.

in der rhomboëdrischen Form des Eisenoxyds anschiesst, die andere aber in der dem regulären System angehörenden Form des Eisenoxyd-Oxyduls, was in der letzteren Art ein Gemenge von $\dot{F}e\ddot{F}e$, mit einem titansauren Eisenoxydul voraussetzt, welches damit isomorph sein kann, nämlich $\dot{F}e^{2}\ddot{T}i$, worin ebenfalls 3 Atome Metall mit 4 Atomen Sauerstoff verbunden sind. Analysen sind noch nicht mitgetheilt worden.

Perowskit.

H. Rose *) hat unter seiner Leitung den Perowskit (Jahresb. 1841, S. 210) analysiren lassen. Er ist theils schwarz und theils braun. Der schwarze wurde von Jacobson und der braune von Brooks analysirt. Sie fanden:

	Schwarzer	Brauner
Titansäure	58,96	59,00
Kalkerde	39,20	36,76
Talkerde	Spur	0,11
Eisenoxydul	2,06	4,79
Manganoxydul	Spur	Spur
	100,22	100,07,

was ungezwungen die Formel $\dot{C}a\ddot{T}i$ gibt, worin $\dot{C}a$ in geringer Quantität durch $\dot{F}e$ ersetzt worden ist.

Tschewkinit.

H. Rose **) hat ebenfalls den Tschewkinit (Jahresb. 1841, S. 209) analysirt und ihn zusammengesetzt gefunden aus:

*) Poggend. Ann. LXII, 596.

**) Das. p. 591.

Kieselsäure	21,04
Titansäure	20,17
Ceroxyd } Lanthanoxyd } Didymoxyd }	47,29
Eisenoxydul	11,21
Manganoxydul	0,83
Talkerde	0,22
Kalkerde	3,50
Natron und Kali	0,12
	104,38.

Der Ueberschuss rührt davon her, dass das Ceroxyd als Oxyd gewogen worden ist, während es in dem Mineral als Oxydul vorkommt.

Die Titansäure war nicht völlig rein. Wurde sie, mit Kohlenpulver gemengt, in Chlorgas geglüht, so wurden, ausser überdestillirendem Titanchlorid, kleine Quantitäten sublimirten Chlorberylliums und Chloraluminiums erhalten, und aus der Kohle konnte ein wenig Chloryttrium ausgezogen werden.

Eine nach dieser Analyse berechnete Formel würde also wenig zuverlässig sein.

Aeschynit.

Hermann *) hat den Aeschynit von Miask (Jahresbericht 1830, S. 195) untersucht, den er ganz anders als Hartwall zusammengesetzt fand, nach welchem darin 56 Procent Titansäure und 15 Procent Ceroxyd enthalten sein sollen, während Hermann viel Tantalsäure und bedeutend weniger Ceroxyd darin gefunden hat. Er glaubt, dass Hartwall keinen ächten Aeschynit zur Untersuchung gehabt hätte. Aber Hartwall analysirte das Mineral von Miask, krystalli-

*) Journ. f. pract. Chemie XXXI, 89.

sirt in rhombischen Prismen, aussen braun durch einen ocherartigen Anflug, und im Innern schwarz mit glänzendem Bruch, mit etwas Metallglanz, das Mineral dem ich den Namen Aeschynit gab, das also der ächte Aeschynit gewesen sein muss. Hermann's Beschreibung stimmt damit überein. Hier kann also nur die Rede davon sein dass eine der beiden Analysen unrichtig ist, oder, was wahrscheinlicher ist, dass in dem Minerale Ceroxydul durch Eisenoxydul, und Titansäure durch Tantalsäure in variirenden Verhältnissen ersetzt wird.

Hermann fand:

Tantalsäure	33,89
Titansäure	11,94
Zirkonerde	17,52
Eisenoxydul	17,65
Yttererde	9,35
Lanthanoxyd	4,76
Ceroxydul	2,48
Kalkerde	2,40
Wasser	1,56
	101,05.

Ausserdem Spuren von Fluor, Manganoxyd, Talkerde, Wolframsäure. Er gibt für das Mineral die Formel $= 2\ddot{Z}r^2\dddot{T}i^5$, welche nicht mit der Rechnung übereinstimmt, denn der Sauerstoff der Zirkonerde ist $= 4,741$ und der Sauerstoff in den Basen $\dot{R} = 7,542$. In der Formel aber verhält er sich $= 12:18$, was für den Sauerstoff in $\dot{R} = 7,11$ gibt. Aber ist Niobsäure in der Tantalsäure und Norerde in der Zirkonerde enthalten? Fragen,

welche der Verf. zu der Zeit, wo er die Analyse ausführte, nicht im Stande war zu beantworten.

Tantalate.
Tantalit.

H. Rose *) hat, theils selbst, theils durch seine Schüler, mehrere Tantalite untersucht, besonders von Bodenmais, welche, wie bereits S. 158 angeführt wurde, die Entdeckung des Niobiums veranlassten. In den hier angeführten analytischen Resultaten ist der Gehalt an Niobsäure mit der Tantalsäure zusammen unter der gemeinschaftlichen Benennung Tantalsäure aufgenommen worden. Die Analysen gaben:

*) Poggend. Ann. LXIII, 317.

Fundort	Bodenmais	Bodenmais	Bodenmais	Bodenmais	Bodenmais	Nord-Amerika	Middletown Connecticut	Tamela	Tamela
Specif. Gewicht	6,390	—	5,701	6,021	5,976	5,708	5,472	7,197	7,1877
Farbe des Pulvers	schwarz	schwarz	dunkel roth-braun	schwarz	dunkel braun	dunkel roth-braun	braun-roth	dunkel roth-braun	—
Tantalsäure	81,07	81,34	79,68	80,640	79,732	79,62	78,830	84,15	77,831
Eisenoxydul	14,30	13,89	15,10	15,330	14,768	16,37	16,856	14,68	8,474
Manganoxydul	3,85	3,77	4,65	4,650	4,772	4,44	4,705	0,90	4,885
Zinnoxyd	0,45	0,19	0,12	0,105	0,102	0,47	0,292	0,32	6,807
Kupferoxyd	0,13	0,10	0,12		1,512	0,06	0,071	1,81	0,241
Kalkerde	—	—	—	0,210	—	—	0,452	0,07	0,497
							NiO 0,220		
	99,80	99,29	99,67	100,935	100,886	100,96	101,226	101,93	98,735

Man sieht hieraus, dass mit dem vermehrten specif. Gewichte der Gehalt an Tantalsäure steigt. Der letzte macht davon eine scheinbare Ausnahme, aber was darin an Tantalsäure fehlt, wird durch einen grösseren Gehalt an Zinnsäure ersetzt.

Wöhlerit.

Ich erwähnte im letzten Jahresberichte S. 289 eines von Scheerer entdeckten neuen Minerals, Wöhlerit genannt, eines Silicio-Tantalats von Kalkerde und Zirkonerde. Scheerer*) hat nachher angegeben, dass Weibye auf Rödkindholm bei Fredriksvaern ein sehr ähnliches, und Scheel in der Nachbarschaft der Eisenhütte Barkevif, 2 Meilen von Brevig an dem Strande des Langesundsfjords ein ebenfalls ähnliches Mineral ziemlich häufig gefunden haben. Es bildet da nierenförmige Massen. Bei einer vorbereitenden Untersuchung hat es sich gezeigt, dass es ebenfalls ein Silicio-Tantalat ist, ohne Spur von Phosphorsäure und Fluor, und es scheint ein Wöhlerit zu sein, in welchem die Zirkonerde durch Eisenoxyd ersetzt ist.

Pyrochlor.

Hermann**) hat den sibirischen Pyrochlor einer Analyse unterworfen, deren Resultat sehr abweicht von dem von Wöhler (Jahresb. 1841, II, 244), besonders darin, dass er die von Wöhler gefundene Thorerde für Zirkonerde erklärt, und dass er darin ein wenig Titansäure angibt. Er fand nämlich:

---

*) Poggend. Ann. LXI, 222.

**) Journ. für pract. Chem. XXXI, 94.

Tantalsäure	62,26
Titansäure	2,23
Zirkonerde	5,57
Ceroxyd	3,32
Lanthanoxyd	2,00
Yttererde } Manganoxyd }	0,70
Eisenoxyd	5,68
Kalk	13,54
Kalium } Natrium } Lithium }	3,72
Fluor	3,23
Wolframsäure	Spur
Wasser	0,50
	102,74.

Er gibt dafür die Formel $2\dot{R}^3\ddot{T}a + \ddot{R}\ddot{T}a + RF$, worin $\dot{R} = \dot{C}a$, $\dot{L}n$ und $\dot{Y}$, $\ddot{R} = \ddot{Z}r$, $\ddot{F}e$ und $\ddot{C}e$, und R = K, Na und Li ist.

Welchen Werth alles dieses hat, beruht natürlicherweise auf einer gründlichen Prüfung, welche, wie wir vermuthen müssen, nicht ausbleiben wird.

Mikrolith.

Teschemacher *) hat gezeigt, dass der Mikrolith (Jahresb. 1836, S. 206) nichts anderes ist, als Pyrochlor.

Monazit.

In Uebereinstimmung mit der Correction in Wöhlers Angaben, hat Hermann **) eine ähnliche in Bereitschaft für Kerstens Analyse des Monazits (Jahresb. 1841, S. 245). Derselbe besteht nach Hermann aus:

---

*) Lond. and Edinb. Phil. Mag. XXV, 233.

**) Journ. f. pract. Chem. XXXIII, 90.

Phosphorsäure	28,05
Ceroxyd	40,12
Lanthanoxyd	27,41
Kalkerde	1,46
Talkerde	0,80
Zinnoxyd	1,75
	99,59,

mit einer Spur von Manganoxyd und Eisenoxyd. Nach Hermann hat Kersten eins von den in warmem Wasser weniger, als in kaltem löslichen Salzen von schwefelsaurem Lanthanoxyd für Thorerdesalz gehalten. Zu Kersten's Entschuldigung dürfte angeführt werden können, dass er, ehe er die von ihm gefundene Erde für Thorerde erklärte, mir eine kleine Probe davon in einem Briefe zugesandt hatte, mit der Bitte, dass ich sie untersuchen möge. Dass das was ich damals prüfte sich wie Thorerde verhielt, und dass es weder Ceroxyd noch das damals noch unbekannte Lanthanoxyd enthielt, kann ich versichern.

Yttrotantalit.

Hermann *) hat ferner angeführt, dass der Yttro-Tantalit, zusammen mit Monazit und Aeschynit, bei Miask vorkommt. Er bildet theils glatte, abgerundete Körner, die so gross wie Erbsen sind und hier und da Krystallflächen zeigen können, theils platte Stücke von $\frac{1}{2}$ Quadratzoll Oberfläche und 1 bis 2 Linien Dicke. Auf der Oberfläche hat er einen bräunlichen erdigen Ueberzug, aber der Bruch ist schwarz, glänzend und muschlig. Er gibt ein schwarzbraunes Pulver. Specif. Gew. = 5,398. Er decrepitirt im Kolben und wird braun. Mit Phosphorsalz erhält man eine Reaction

*) Journ. für pract. Chem. XXXIII, 87.

auf Uranoxyd. Er wurde zusammengesetzt gefunden aus:

Tantalsäure	61,33
Yttererde	19,73
Eisenoxydul	7,23
Manganoxydul	1,00
Kalkerde	2,08
Uranoxydul	5,64
Zirkonerde, Ceroxyd, Lanthanoxyd, Titanoxyd, Wolframsäure	1,50
Glühverlust	1,66
	100,17.

Die Formel wird hier, wie für den Yttro-Tantalit gewöhnlich ist, $= \dot{R}^5 \dddot{Ta}$.

Antimonigsaures Quecksilberoxyd.

Domeyko *) hat angegeben, dass in allen Quecksilbergruben von Chili mit dem Quecksilbererz eine Gangart vorkommt, welche zu $\frac{4}{5}$ von einem mit Eisenoxydhydrat gemengten Quarz ausgemacht wird, der mit blauem kohlensaurem Kupferoxyd, mit einem stahlgrauen metallisch glänzenden Minerale, das nach seiner Untersuchung ein sehr Quecksilber-haltiges Fahlerz, d. h. ein Kupfer- und Quecksilber-Sulfantimonit ist, und endlich mit einem feinen hellrothen Pulver gemengt ist, welches letztere für Zinnober gehalten wurde, in welchem aber Domeyko keinen Schwefel fand, sondern welches nach seiner Analyse aus antimonigsaurem Quecksilberoxyd besteht, worin die antimonige Säure $= \dddot{Sb}$ ist. Er fand darin:

*) Ann. des Mines 4. Ser. VI, 183.

	von Illapel	von Punitagni
Antimonige Säure, $\dddot{S}b$	21,2	2,8
Quecksilberoxyd	23,8	4,5
Eisenoxyd	38,0	3,4
Kieselerde	45,0	11,2
Wasser und Verlust	42,0	14,0
	170,0	35,9.

Eisenoxyd und Kieselerde gehören der Gangart an, so wie auch das viele Wasser vom Eisenoxydhydrat und von hygroscopischem Wasser herrührt.

Arseniate. Pharmacolith.

Rammelsberg*) hat den Pharmacolith von Glücksbrunn im Thüringer Walde analysirt. Er besteht aus:

Arseniksäure	51,58
Kalkerde	23,59
Eisenoxyd und Kobaltoxyd	1,43
Wasser	23,40

$= \dot{C}a^2 \ddot{\dddot{A}}s + 6\dot{H}$.

Skorodit.

Damour**) hat den Skorodit von Brasilien und von verschiedenen europäischen Fundorten analysirt, und hat gefunden, dass sie alle einerlei Zusammensetzung besitzen, und Descloizeaux***) hat sie in Betreff ihrer Krystallform mit einander verglichen, welche ebenfalls bei diesen dieselbe ist, was auch schon Gustav Rose (Jahresb. 1835, S. 196) lange vorher dargelegt hatte. Die Veranlassung zu dieser Untersuchung war, dass der brasilianische Skorodit, welcher von mir 1824 analysirt wurde, wobei ich eine Gewichtsvergrösse-

*) Poggend. Ann. LXII, 150.

**) Ann. de Ch. et de Phys. X, 406.

***) Das. S. 402.

rung erhielt, und dessen Lösung in Salzsäure mit Kaliumeisencyanid einen blauen Niederschlag gab, so berechnet wurde, dass er die Base in Gestalt von $\dot{F}e\ddot{F}e$ enthalte, weshalb Beudant eine besondere Species daraus machte, die er Neoctèse nannte. Aber Damour hat auf eine zuverlässigere Weise dargelegt, dass das Mineral kein Eisenoxydul enthält, indem er die Auflösung davon in Salzsäure mit Goldchlorid vermischte, aus dem dann keine Spur Gold reducirt wurde. Unsere Resultate stimmen im Uebrigen mit einander überein. Er fand in den Skoroditen von

	Vaudry	Cornwall	Sachsen	Brasilien
Arseniksäure	50,95	51,06	52,16	50,96
Eisenoxyd	31,89	32,74	33,00	33,20
Wasser	15,64	15,68	15,58	15,70

$= \ddot{F}e\dddot{A}s + 4\dot{H}$.

Arseniksinter. Hermann*) hat die ocherfarbige, harte Kruste untersucht, welche Berylle, Topase und Quarzkrystalle von Nertschinsk bekleidet, und welche gewöhnlich sehr leicht davon abzulösen ist. Es ist ein basisches arseniksaures Eisenoxydsalz, welches er aus $3\ddot{F}^2\dddot{A}s^3 + 4\ddot{F}e + 36\dot{H}$ zusammengesetzt fand:

	Gefunden	Berechnet
Arseniksäure	48,05	48,37
Eisenoxyd	36,41	36,51
Wasser	15,54	15,12

Es kommt ganz und gar darauf an, wie genau die Analyse ist, um zu entscheiden ob nicht dieser Ueberzug amorpher Skorodit ist, indem er auf 9

*) Journ. f. pract. Chem. XXXIII, 95.

Atome Skorodit nur um 1 Atom Eisenoxyd abweicht, welches dieser mehr enthält.

Eisensinter.

Rammelsberg*) hat den Eisensinter vom Stieglitzstollen im Radhausberg zu Gastein analysirt. Er war nierenförmig und im Uebrigen dem gewöhnlichen Eisensinter oder Eisenpecherz gleich. Er wurde aus $3\ddot{\text{F}}^2\dddot{\text{S}} + 5\ddot{\text{Fe}}^2\ddot{\dot{\text{As}}} + 40\dot{\text{H}}$ zusammengesetzt gefunden:

	Gefunden	Berechnet
Arseniksäure	24,64	24,95
Schwefelsäure	5,20	5,21
Eisenoxyd	54,66	54,24
Wasser	15,47	15,60.

Beudantit.

Levy hatte den Namen *Beudantit* einem Mineral von Hornhausen in Nassau gegeben (Jahresb. 1828, S. 167), von dem eine schwarze und eine grüne Varietät vorkommt. Damour und Descloizeaux**) haben mit chemischen und krystallographischen Gründen dargelegt, dass es ganz einfach Würfelerz ist. Die schwarze Varietät ist durch Schwefelblei gefärbt.

Arseniksaures Kupferoxyd.

Hermann***) hat den Olivenit von Cornwall analysirt. Er fand darin $2\frac{1}{2}$ Procent Phosphorsäure mehr als v. Kobell, und stellt sogleich eine neue Formel auf, um daraus eine Verbindung von Arseniat und Phosphat zu erhalten.

Holzkupfererz.

Hermann fand in dem Holzkupfererz oder faserigen Olivenit von Cornwall:

Kupferoxyd	51,03
Arseniksäure	40,50

*) Poggend. Ann. LXII, 193.

**) Ann. de Ch. et de Phys. X, 73. 77.

***) Journ. f. pract. Chem. XXXIII, 291.

Phosphorsäure	1,00
Eisenoxydul	3,64
Wasser	3,83

$= 4\dot{C}u^2\ddot{\ddot{A}}s + 7\dot{C}u + 5\dot{H}$, was offenbar ein Gemenge von basischen Salzen ist. Er gibt dafür die Formel $\dot{C}u^5\ddot{\ddot{A}}s\dot{H}^2 + 3\dot{C}u^4\ddot{\ddot{A}}s\dot{H}$. Es ist jedoch wahrscheinlich keine chemische Verbindung zwischen diesen beiden.

Kupferglimmer.

Den Kupferglimmer von Cornwell fand er zusammengesetzt aus:

Kupferoxydul	44,25
Eisenoxydul	2,92
Arseniksäure	17,51
Viertel phosphorsaure Thonerde	3,93
Wasser	31,19

wofür er die Formel $\dot{C}u^8\ddot{\ddot{A}}s + 24\dot{H}$ gibt. Aber der Wassergehalt ist dafür zu gering und die Formel muss werden $= \dot{C}u^2\ddot{\ddot{A}}s + 6\dot{C}u\dot{H} + 18\dot{H}$.

Linsenerz.

Auch das blaue Linsenerz hat er analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

Kupferoxyd	36,38
Thonerde	10,85
Eisenoxyd	0,98
Arseniksäure	23,05
Phosphorsäure	3,73
Wasser	15,01

Wenn man in des Grafen Trolle Wachtmeister Analyse von diesem Mineral (Jahresb. 1834, S. 177) die Gangart abzieht, so stimmen diese Analysen ziemlich gut überein. Hermann gibt die Formel $(\dot{C}u^8\ddot{\ddot{A}}s + 24\dot{H}) + \ddot{A}l^2\ddot{\ddot{A}}s$, worin ein kleiner Theil von $\ddot{A}l$ durch $\ddot{F}e$ und ein kleiner Theil von $\ddot{\ddot{A}}s$ durch $\ddot{\ddot{P}}$ ersetzt wird.

Euchroit.

Sowohl Wöhler*) als Kühn**) haben den Euchroit einer neuen Analyse unterworfen, die im Uebrigen mit der älteren von Turner (Jahresb. 1827, S. 214) übereinstimmt. Sie fanden:

	W.	K.
Arseniksäure	33,22	34,42
Kupferoxyd	48,09	46,97
Wasser	18,39	19,31

$= \dot{C}u^2 \ddot{\ddot{A}}s + 2\dot{C}u\dot{H} + 5\dot{H}$.

Borate.
Borsaure Kalkerde.

Auf der trocknen Ebene um Iquique in Süd-Amerika kommen schneeweisse, feine Krystalle von borsaurer Kalkerde von $\frac{1}{4}$ Zoll Länge in reichlicher Menge und zusammen mit Glauberit und Talkerdealaun vor, welche letzteren weiter unten angeführt werden sollen. Die Krystalle sind von Hayes***) analysirt und zusammengesetzt gefunden worden aus:

Borsäure	46,111
Kalkerde	18,890
Wasser	35,000

$= \dot{C}a\ddot{B}o^2 + 6\dot{H}$. Dana gibt in der dritten Auflage seiner Mineralogie, S. 243, eine Zeichnung von diesen Krystallen, aber diese sind in Folge eines Irrthums von Hayes für den sie begleitenden Glauberit genommen worden.

Carbonate.
Magnesit.

Das Mineral von Snarum in Norwegen, worin die Serpentin-Krystalle sitzen, ist in Scheerer's †) Laboratorium untersucht und nicht als ein Bitterspath, sondern als reiner Magnesit erkannt wor-

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. LI. 285.

**) Das., p. 123.

***) Silliman's Americ. Journ. LXVII, 215.

†) Nyt Magaz. for Naturvidenskaberne. IV, 342.

den. Es wurden darin gefunden nach der Analyse von:

	Münster	Tönsager
Kohlensäure	52,57	52,66
Talkerde	46,93	46,22
Eisenoxydul	0,87	1,12

Es hat eine späthige Textur, die Durchgänge des Kalkspaths, und 3,668 specif. Gewicht, so krystallisirt ist es bis jetzt nur bei Ultenthal in Tyrol und bei Vermont in Nordamerika gefunden worden.

Auch ich habe Gelegenheit gehabt, mit dem Mineral von Snarum in Norwegen einige Versuche anzustellen. Legt man kleinere Stücke davon in kalte Salzsäure von 1,13 specif. Gew., so entwickelt diese keine Kohlensäure, aber sie färbt sich allmälig gelb von aufgelöstem Eisenoxydhydrat, indem der Magnesit ganz farblos wird. Es hat also seinen Stich ins Gelbe nur von Eisenoxydhydrat. Zwischen + 60° und + 80° sieht man sparsam Blasen sich bilden, welche daran sitzen bleiben, von denen sich aber dann und wann eine ablöst und aufsteigt. Mit einem Wort, Salzsäure wirkt wenig oder nicht darauf. Dasselbe ist der Fall mit verdünnter Schwefelsäure. Diese Erfahrung ist auch an dem tyroler Magnesit gemacht worden. Er muss zu dem feinsten Pulver zerrieben und anhaltend mit Salzsäure gekocht werden, wenn man ihn auflösen will. Dieses indifferente Verhalten gegen Säuren hat bis jetzt nicht die Aufmerksamkeit erregt, welche es verdient. Es ist jetzt leichter, als früher, zu verstehen. Wir wissen nämlich, dass die Talkerde in dem Minerale Periklas (Jahresb. 1845, S. 289)

in der isomerischen Modification vorkommt, welche wir mit $\dot{M}g\beta$ ausdrücken können, und worin sie das höhere specif. Gewicht = 3,75 hat. Dies ist also ganz derselbe Zustand, in welchem sie sich in dem Magnesit befindet; beide erfordern starke Säure, feines Pulver und anhaltendes Kochen, um durch die Einwirkung der Säure in den Zustand von $\dot{M}g\alpha$ überzugehen und aufgelöst zu werden. Jedermann weiss, wie rasch sich sonst die kohlensaure Talkerde mit Brausen in Säuren auflöst. Die Modification β wird auch nicht selten in dem Dolomit angetroffen. (S. weiter unten kohlensaures Eisenoxydul.)

Dolomit.

Haidinger *) hat die Krystallverhältnisse und das Lichtbrechungsvermögen des blass nelkenbraunen, durchsichtigen Dolomits vom Zillerthal beschrieben. In Betreff der Einzelheiten muss ich auf die Abhandlung verweisen.

Dutenmergel.

Igelström **) hat den, wegen seiner sonderbaren Bildung bekannten Dutenmergel von Görarp in Schonen analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

In Salzsäure auflöslicher Theil	Kohlensäure	41,30
	Kalkerde	49,04
	Talkerde	0,27
	Eisenoxydul	1,53
	Manganoxydul	0,74
	Thonerde	2,46
Darin unauflöslicher Theil	Kieselsäure	2,92
	Thonerde	1,56
	Talkerde	0,03
	Eisenoxydul	0,01
		100,76.

*) Poggend. Ann. LXIII, 153.

**) Öfversigt af K. V. Acad. Förhandl. 1844. p. 221.

Kohlensaures Eisenoxydul.

Way *) hat die Untersuchung eines sogenannten Spatheisensteins mitgetheilt, ausgezeichnet wegen seines grossen Gehalts an kohlensaurem Eisenoxydul, welcher in der Gegend von Hull in England vorkommen soll, ohne genauere Angabe des Fundorts, wo er einen Gang von 3—4 Lachter Mächtigkeit und mehr als 100 Lachter Länge bildet. Er ist derb, braunschwarz gefärbt, hat die Durchgänge eines Rhomboëders, jedoch etwas gebogen und von Perlmutterglanz. Er ist nicht magnetisch, hat 3,747 specif. Gewicht.

In Masse analysirt wurde er zusammengesetzt gefunden aus:

Kohlensäure	36,08	Kohlensaurem Eisenoxydul	83,60
Eisenoxydul	50,75	Kohlensaurer Kalkerde	7,47
Eisenoxyd	8,93	Eisenoxydhydrat	10,01
Kalkerde	4,24		101,08
Wasser	1,08		
	101,08		

Die kohlensaure Verbindung befindet sich hier, gleichwie in dem Magnesit, in der βModification. Sie löst sich nicht anders in starker Säure, als im Sieden und als feines Pulver. Lässt man das Mineral in Stücken von der Grösse einer Erbse in Salzsäure liegen, so hat diese in kurzer Zeit, die durch Wärme noch mehr abgekürzt werden kann, alles Eisenoxydhydrat daraus ausgezogen und das Carbonat zu einem weissen krystallinischen Pulver zerfallen zurückgelassen, welches sich dann nicht anders als durch fortgesetzte siedende Digestion mit starker Säure auflöst, und auch dann nur sehr langsam.

*) L. and E. Phil. Mag. XXV, 129.

Dieses Pulver besteht aus kleinen, rhomboëdrischen, farblosen, durchscheinenden Krystallen, welche zusammengesetzt gefunden wurden aus:

Kohlensaurem Eisenoxydul	91,24
Kohlensaurer Kalkerde	8,97
	100,21.

Der Periklas weist aus, dass das Eisenoxydul die Modification Feβ hat, welche auch in diesem Carbonat vorkommt, und es zeigt sich, dass sie auch die Kalkerde in dieselbe versetzt hat, indem deren Carbonat nicht für sich aus dem Eisenoxydul ausgezogen wird.

Dass sich Kalkerde, Talkerde, Eisenoxydul u.s.w. in einer Menge von Silicaten in der βModification befinden, ist allgemein bekannt. Aber sie kann der Kieselsäure zugeschrieben werden, welche eine so grosse Neigung hat in dieselbe überzugehen. Hier zeigt es sich nun, dass sie unabhängig von derselben existiren kann. Von der Kalkerde haben wir eine Modification, welche durch zu starkes Brennen, wie man dies nennt, *todtgebrannt* wird, indem sie sich dann nicht mehr mit Wasser zu einem Hydrat vereinigt. Es verdient untersucht zu werden, ob sie nicht gerade dann Kalkerde in der βModification ist.

Phospate. Phosphorit.

D a u b e n a y *) gibt an, dass der Phosphorit zu Estremadura ein äusserst mächtiges, gangförmiges Lager von 16 Fuss Breite, ein Paar englische Meilen Länge und unbekannter Tiefe bilde. Er enthält 80 Procent basischer phosphorsaurer Kalkerde und 14 Proc. Flusspath. Das Kalksalz

*) L'Institut, No 568. S. 386.

ist $= \dot{C}a^5 \dddot{\ddot{P}}$. Es wird von Glimmerschiefer (Shiste ardoise) umgeben.

Talk-Apatit.

Hermann*) hat einen talkhaltigen Apatit aus dem Schischimschen Gebirge bei Kiosinsk in Slatoust analysirt. Er kommt da in Chloritschiefer vor, milchweisse regelmässige, sechsseitige Prismen bildend, welche theils gross und einfach, theils in sternförmigen Gruppen zusammengewachsen, aber häufig auf der Oberfläche etwas verwittert sind. Specif. Gew. = 2,70 bis 2,75. Wurde zusammengesetzt gefunden aus:

Kalkerde	37,50
Talkerde	7,74
Phosphorsäure	21,69
Schwefelsäure	2,10
Chlor	0,91
Fluor und Verlust	2,23
Eisenoxyd	1,00
Unlösliches	9,50
	100,00.

Er macht daraus sogleich ein neues, in bestimmten Verhältnissen zusammengesetztes Mineral $= 3\dot{C}a^5 \dddot{\ddot{P}} + \dot{M}g^5 \dddot{\ddot{P}}$, ohne Rechenschaft zu geben, womit die 2,1 Procent Schwefelsäure und 0,91 Procent Chlor und die nicht bestimmte Quantität Fluor verbunden gewesen sind, und ohne nachzuweisen, was das 9½ Procent ausmachende Unlösliche war. Hat es der krystallisirten Verbindung angehört und sich bei der Auflösung in Salzsäure abgeschieden, oder könnte ein so regelmässig angeschossenes, farbloses Mineral so viel

*) Journ. f. pract. Chem. XXXI, 101.

Muttergestein, welches hier ein gefärbter Chloritschiefer ist, enthalten?

Thonerde-Phosphate.

Hermann *) hat mehrere Thonerde-Phosphate analysirt. 1. Der blaue Türkis wurde aus $\ddot{A}l^2\dddot{P}^5 + 4\ddot{A}l + 15\dot{H}$ zusammengesezt gefunden:

	Gefunden.	Berechnet.
Thonerde	47,45	46,89
Phosphorsäure	27,34	32,57
Wasser	18,18	20,54
Kupferoxyd	2,02	
Eisenoxyd	1,10	
Manganoxyd	0,50	
Phosphorsaurer Kalkerde	3,41	
	100,00	

Es hat ihm dabei kein Bedenken gemacht, dass die Analyse 6¼ Procent Phosphorsäure zu wenig gegeben hat, um dem Thonerdegehalt in dieser Formel zu entsprechen.

2. Der grüne Türkis bestand aus:

Thonerde	50,755
Phosphorsäure	5,640
Wasser	18,125
Kupferoxyd	1,420
Eisenoxyd	1,100
Manganoxyd	0,600
Kieselerde	4,260
Phosphorsaurer Kalkerde	18,100
	100,000

3. Das Thonerde-Phosphat, welches in den Gruben um Nischney-Tagilsk in Klüften von Sandstein und Thonschiefer vorkommt, wo es das Mut-

*) Journ. f. pract. Chem. XXXIII, 282.

tergestein in zusammenhängenden, schimmernden Platten bekleidet, die sich leicht ablösen lassen. Dieselben sind krystallinisch, mehr oder weniger dunkelgrün gefärbt und durchscheinend. Hier und da finden sich durchsichtige Krystalle, welche sechsseitige Prismen zu sein scheinen. Specif. Gewicht = 2,46. Die Analyse gab:

Thonerde	38,47
Phosphorsäure	29,03
Wasser	27,50
Eisenoxyd, Manganoxyd	1,20
Kupferoxyd	0,80
Phosphorsauren Kalk und Gangart	3,00

Hieraus macht er die Formel $\ddot{A}l^6\dddot{P}^5 + 24\dot{H}$, wiewohl die Analyse 2 Procent Thonerde und $1\frac{3}{4}$ Procent Wasser zu wenig für eine solche Formel gegeben hat. Er betrachtet es als eine neue Species, welche er *Fischerit*, nennt, dem Zoologen Fischer von Waldheim zu Ehren.

Fischerit.

Peganit.

4. Den Peganit von Langenstrigis in Sachsen (Jahresb. 1832, S. 201) fand er zusammengesetzt aus:

Thonerde	44,49
Phosphorsäure	30,49
Wasser	22,82
Fremdes	2,20

Dieselbe Formel mit 18 Atomen Wasser. Seine Analyse gibt 8 Procent Thonerde mehr und 3 Procent Phosphorsäure weniger, als Erdmann's Analyse, von demselben Minerale. Wer hat Recht?

Wawellit.

5. Der Wawellit von Zbirow bei Beraun in Böhmen wurde zusammengesetzt gefunden aus:

Thonerde	36,39
Phosphorsäure	34,29
Fluorwasserstoffsäure	1,78
Eisenoxyd	1,20
Wasser	26,34

Es gibt dafür die Formel $(\dddot{A}l + 3FH) + 6(\dddot{A}l^4 \dddot{\overline{P}}^5 + 18\dot{H})$. Diess ist fluorwasserstoffsaure Thonerde, verbunden mit basischer phosphorsaurer Thonerde. Aus welchem Grunde hier ein fluorwasserstoffsaures Salz angenommen wird, da bekanntlich solche Salze nicht existiren, kann man nicht verstehen. Seine Formel, reducirt auf Fluoraluminium, unterscheidet sich im Uebrigen von meiner dadurch, dass er den Gehalt davon nur halb so gross annimmt, als er nach meiner Formel $= AlF^3 + 3(\dddot{A}l^4 \dddot{\overline{P}}^5 + 18\dot{H})$ ist. Meine Analyse gab mehr Fluor als seine, wiewohl allerdings nicht völlig der Formel entsprechend. Aber, wie Forchhammer's Analyse der Topase ausgewiesen hat, so ist nichts schwieriger als bei diesen Analysen den ganzen Fluorgehalt herauszubekommen.

Phosphorsaures Kupfer.

Kühn *) hat einige Arten von phosphorsaurem Kupferoxyd analysirt.

1. Das krystallisirte von Libethen gab:

Kupferoxyd	66,94
Phosphorsäure	29,44
Wasser	4,05

Dies gibt die Formel $\dot{C}u^2\dddot{\overline{P}} + 2\dot{C}u + \dot{H}$, oder $\dot{C}u^4\dddot{\overline{P}}\dot{H}$.

2. Das fasrige von demselben Orte, mit concentrisch schaaliger Absonderung, enthielt:

*) Ann. d. Chem. und Pharm. LI, 120.

Kupferoxyd	69,61
Phosphorsäure	24,13
Wasser	6,26.

Dies gibt die Formel $\dot{C}u^2\ddot{\overline{P}} + 3\dot{C}u + 2\dot{H}$, oder $\dot{C}u^5\ddot{\overline{P}}\dot{H}^2$.

3. Der undeutlich krystallisirte, sogenannte Phosphorochalcit von Rheinbreitenbach bestand aus:

Kupferoxyd	68,87
Phosphorsäure	21,41
Wasser	8,59.

Dies gibt die Formel $= \dot{C}u^2\ddot{\overline{P}} + 4\dot{C}u + 3\dot{H}$, oder $= \dot{C}u^6\ddot{\overline{P}}\dot{H}^5$.

Vergleicht man diese Formeln unter sich, so scheint der Wassergehalt darin auszuweisen, dass sie alle basisches phosphorsaures Kupferoxyd enthalten, verbunden mit Kupferoxydhydrat. Denn man hat:

$$1 = \dot{C}u^3\ddot{\overline{P}} + \dot{C}u\dot{H}.$$
$$2 = \dot{C}u^3\ddot{\overline{P}} + 2\dot{C}u\dot{H}.$$
$$3 = \dot{C}u^3\ddot{\overline{P}} + 3\dot{C}u\dot{H}.$$

Sulfate. Gyps.

Descloizeaux *) hat die Krystallformen des Gypses ausführlich abgehandelt. In Betreff des Inhalts muss ich auf die Abhandlung verweisen.

Aluminit.

Marchand **) hat mehrere Aluminite untersucht. Der lange bekannt gewesene Aluminit von Halle wurde nach der dafür angenommenen Formel $= \ddot{A}l\dddot{S}^3 + 2\ddot{A}l\dot{H}^3 + 21\dot{H}$ oder $= \ddot{A}l\dddot{S} + 9\dot{H}$ zusammengesezt gefunden.

Beim Graben eines Kellers auf einer Anhöhe

*) Ann. de Ch. et de Phys. I, 53.

**) Journ. f. pract. Chemie XXXIII, 6.

südlich von Halle, Hrn. **Pressler** angehörig, fand sich ein anderer Aluminit, welcher bestand aus:

Thonerde	36,0
Schwefelsäure	17,0
Wasser	47,2,

$= \ddot{A}l\dddot{S}^3 + 4\ddot{A}l\dot{H}^3 + 24\dot{H}$, oder $= \ddot{A}l^5\dddot{S}^3 + 36\dot{H}$.

An demselben Orte fand sich noch ein anderer, welcher bestand aus:

Thonerde	39,50
Schwefelsäure	11,45
Wasser	48,80

Marchand gibt dafür die Formel $= \ddot{A}l^5\dddot{S}^2 + 36\dot{H}$. Zieht man in Betracht, wie die Formel aussieht, wenn das neutrale Salz mit dem Hydrat der Base verbunden ist, indem man dann $2\ddot{A}l\dddot{S}^3 + 13\ddot{A}l\dot{H}^3 + 69\dot{H}$ erhält, so zeigt es sich, dass dies ein Gemenge sein muss. Auch stimmt das berechnete Resultat nicht recht gut mit dem gefundenen überein.

Steinberg*) hat einen anderen Aluminit beschrieben, welcher ebenfalls bei Halle, 100 Schritt von der südlichen Seite der Stadt entfernt, beim Graben gefunden worden war. Er war weiss, aber ins Gelbliche spielend, wenn er durchnässt wurde. Er bestand aus:

Thonerde	36,17
Schwefelsäure	14,54
Wasser	49,03

$= \ddot{A}l\dddot{S}^3 + 5\ddot{A}l\dot{H}^3 + 30\dot{H}$, oder $\ddot{A}l^2\dddot{S} + 15\dot{H}$.

---

*) Journ. für pr. Chemie, XXXII, 495.

Marchand fand, dass diese Aluminite bei + 100° gerade die Hälfte ihres Wassers verlieren, selbst wenn die Anzahl der Wasseratome eine ungerade ist. Dies dürfte jedoch wohl nicht mehr beweisen, als dass vieles von dem in den Formeln angegebenen Wasser hygroscopisches ist, und dass ein Theil von diesem selbst bei + 100° darin zurückbleiben kann.

Magnesia-Alaun.

Auf der Inique-Ebene im südlichen Peru kommt, mit dem borsauren Kalk, dem Glaubersalz und mit anderen Salzen, ein Salz in Massen von parallelen Fasern vor, die sich längs dieser Fasern theilen lassen. Es ist *Pickeringit* genannt worden. Hayes*) hat es analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

Pickeringit.

Schwefelsäure	36,322
Thonerde	12,130
Talkerde	4,682
Eisen und Manganoxydul	0,430
Kalkerde	0,126
Salzsäure	0,604
Wasser	45,450
	99,744

$= \dot{M}g\dddot{S} + \ddot{\bar{A}}l\dddot{S}^3 + 22\dot{H}$. Wenn die Alaunarten eine octaëdrische Form haben, enthalten sie 24 Atome Wasser. Aber da es bekannt geworden ist, dass sie unter bestimmten Umständen bestimmte Quantitäten Wasser verlieren können, so kann hier der veränderte Wassergehalt mit der faserigen Form zusammenhängen. Der von Stromeyer untersuchte afrikanische Magnesia-Alaun,

*) Sillimans Americ. Journ. XLVII, 360.

welcher jedoch zu $\frac{1}{8}$ aus Manganoxydul-Alaun bestand, enthielt 45,74 Procent Wasser.

Brochantit und Krisuvigit.

Rammelsberg*) erinnert daran, dass wenn **Magnus'** Analyse des Brochantits (Jahresb. 1830, S. 196) nach Abzug der Gangart, richtig berechnet wird, die Formel nicht die dafür angenommene $= \dot{C}u^3 \dddot{S} + 3\dot{H}$ wird, sondern $\dot{C}u^4 \dddot{S} + 3\dot{H}$, oder $= \dot{C}u \dddot{S} + 3\dot{C}u\dot{H}$. Dieselbe Formel wird dann auch für den Krisuvigit (Jahresb. 1844, S. 264) gültig.

Chlor- und Bromsilber.

Domeyko**) hat gezeigt, dass das Chlorsilber von Chanarcillo in Copiapo mit Bromsilber in variirenden Verhältnissen, von $\frac{1}{8}$ bis zuweilen fast zur Hälfte, gemengt ist. In diesem bromhaltigen Chlorsilber hat er jedoch niemals eine Spur von Jod finden können.

Jodsilber.

Dagegen hat man eine Silbererzader, 12 Meilen östlich von Coquimbo in Algodones an einem Orte, genannt Rincon de Laya, gefunden, worin sehr reines Jodsilber vorkommt, ohne einen Gehalt an Chlor oder Brom. Es kommt vor theils in kleinen unregelmässigen Theilen von schwefelgelber oder zuweilen grünlich gelber Farbe, theils, aber seltener, bildet es kleine unregelmässige Gangtrümmer. Es ist durchscheinend und nicht weich wie Chlorsilber, sondern kann zu Pulver gerieben werden. Hat 5,504 specif. Gewicht und schmilzt in der Lichtflamme. Der Amalgamations-Process scheidet daraus das Silber sehr unvollständig ab.

---

*) Poggend. Ann. LXII, 138.

**) Ann. des Mines, 4 Ser. VI, 153.

Erdharze. Piauzit.

Haidinger*) hat ein Erdharz aus einer Braunkohlengrube bei Piauza, nördlich von Neustadt, beschrieben, wonach er es *Piauzit* genannt hat. Es bildet in der Braunkohle bis zu 10 Zoll mächtige Gangtrümmer.

Es ist schwarzbraun, amorph, gibt einen gelbbraunen Strich, und ist in dünnen Kanten etwas durchscheinend. Der Bruch unvollständig muschlig, wenig glänzend. Härte = 1,5. Specif. Gew. = 1,22. Lässt sich zwischen den Fingern zerdrücken. Schmilzt bei + 315°. Kann angezündet werden, verbrennt mit vielem Rus und lässt 5,96 Procent Asche zurück. Löst sich unvollständig in Spiritus, besser in Wasserfreiem Alkohol, vollkommen in Aether und in Kalilauge. Rauchende Salpetersäure verändert dasselbe, indem es dadurch gelbbraun gefärbt wird. Bei der trocknen Destillation gibt es ein gelbliches saures Oel.

Meteorstein.

In der Nachbarschaft des Dorfes Klein-Wenden, im Kreise Nordhausen, ist am 16. Sept. 1843 ein 6 Pfd schwerer Meteorstein, bei klarem Wetter und mit heftiger Detonation herabgefallen. Derselbe ist nach einem sehr interessanten Verfahren von **Rammelsberg****) analysirt worden. Er wurde zusammengesetzt gefunden aus:

---

*) Poggend. Ann. LXII, 275.
**) Das., LXII, 449.

Schwefel	2,09
Phosphor	0,02
Eisen	23,90
Nickel	2,37
Zinn	0,08
Kupfer	0,05
Chromoxyd	0,62
Kieselsäure	33,03
Talkerde	23,64
Eisenoxydul	6,90
Thonerde	3,75
Kalkerde	2,83
Manganoxydul	0,07
Kali	0,38
Natron	0,28
	100,01

Nach der Untersuchung, welche Rammelsberg mit dem Stein als einem Gemenge von Mineralien angestellt hat, ist er gemengt aus:

Nickeleisen	22,904
Chromeisen	1,040
Magnetkies, F́e	5,615
Olivin	38,014
Labrador	12,732
Augit	19,704,

und ein jeder dieser Bestandtheile besteht wiederum aus,

Das Nickeleisen:

Eisen	88,980
Nickel, kobalthaltig	10,351
Zinn	0,349
Kupfer	0,213
Phosphor	0,107,

was wohl übereinstimmt mit dem, welcher in dem Pallas'schen und in dem Ellenbogener Eisen enthalten ist.

Das Chromeisen:

Chromoxyd	59,85
Eisenoxydul	27,93
Talkerde	12,22

Der Magnetkies ist = Fe.

Der Olivin:

Kieselsäure	39,60
Talkerde	47,37
Eisenoxydul	10,72
Manganoxydul	0,19
Kalkerde	2,12

Der Labrador:

Kieselsäure	12,282
Thonerde	9,077
Kalkerde	3,843
Kali	0,921
Natron	0,708
	30,831

Der Augit:

Kieselsäure	54,64
Talkerde	23,69
Eisenoxydul	16,66
Kalkerde	2,01

Was diese beiden letzteren betrifft, welche gemengt zurückbleiben, nachdem der nicht magnetische Theil davon nach der Zersetzung mit Salzsäure ausgezogen worden ist, so ist deren Natur weniger sicher, und er ist zu diesen Resultaten dadurch gekommen, dass er annimmt,

dass das in Salzsäure Unlösliche noch 21,63 Procent Olivin enthalten hat, auf welchen die Säure nicht einzuwirken vermag. Werden die Bestandtheile von diesem Olivin abgezogen, so lassen sich die übrigbleibenden Bestandtheile zu 30,831 Labrador und zu 47,351 Augit zusammenpaaren. Natürlicherweise kann man sich hier auf keine andere Weise helfen als mit einer solchen hypothetischen Methode. Aber es ist dabei doch immer möglich, dass das Unlösliche aus Mineralien von anderer Zusammensetzung gemengt sein konnte, zu welchem die Bestandtheile des abgezogenen Olivins wesentlich gehört haben.

Aber ungeachtet dieser unvermeidlichen Unvollkommenheit ist diese doch die vollständigste Meteorstein-Analyse, welche wir besitzen.

Fer meteorique de Grasse.

De Luynes*) hat ein Meteoreisen untersucht, welches Fer météorique de Grasse genannt wird, und dessen Geschichte nicht weiter angegeben wird, und auch mir unbekannt ist. Er hat darin 87,63 Procent Eisen und 17,37 Procent Nickel gefunden, mit Spuren von Kupfer und Mangan, aber kein Kobalt.

Apatit in Meteorsteinen.

Shepard**) gab vor einigen Jahren an, dass er in einem bei Richmond in Virginien gefallenen Meteorstein phosphorsaure Kalkerde gefunden habe, aber da nachher hierüber Zweifel ausgesprochen wurden, so hat er diess jetzt ausser Frage zu setzen gesucht. Ungeachtet dieses Vorkommen keinesweges unmöglich oder unwahrscheinlich ist, da sowohl Phosphor als auch Kalk, wiewohl in an-

*) Annal. des Mines, 4 Ser. V, 161.

**) Sillimann's Americ. Journ. XLII, 102.

derer Form, in Meteorsteinen gefunden worden sind, so muss man es doch bedauern, dass die von ihm angewandte Methode dies zu beweisen, nicht entscheidend ist. Er nahm nämlich eins von den gelben Körnern, die er für Apatit hielt, welches die Grösse eines halben Stecknadelknopfs hatte, zerdrückte dasselbe und erhitzte es mit Kalium, worauf dann darauf gegossenes Wasser den Geruch nach Phosphorwasserstoffgas entwickelte. Diese Prüfung ist von der Art, dass sie keinen Andern überzeugt, als den welcher den Geruch beobachtet hat. Denn das übelriechende Gas, welches in diesem Falle stets entwickelt wird, kann dem einen Aehnlichkeit mit Phosphorwasserstoff zu haben scheinen, einem anderen aber mit etwas Anderem. Hätte er die Löthrohrprobe gemacht und eine Kugel von Phosphoreisen geschmolzen, so wäre es auch für andere überzeugend gewesen.

Gebirgsarten. Thonschiefer.

H. Pleischl*) hat den Thonschiefer analysirt, worauf Prag steht. Er hat ihn zusammengesetzt gefunden aus:

Kieselsäure	67,50	Sauerstoffgehalt	= 35,073
Thonerde	15,89		
Eisenoxyd	5,85		= 9,244
Manganoxyd	0,08		
Strontianerde	0,30		
Kalkerde	2,24		
Talkerde	3,67		= 2,843
Kali	1,23		
Natron	2,11		
Phosphorsäure, Fluor, Verlust	1,13		

*) Journ. für pract. Chem. XXXI, 45.

Das Verhältniss zwischen dem Sauerstoff in den Basen weist aus, dass der grösste Theil von den Mineralien, deren pulverförmiges Gemenge diesen Thonschiefer ausmacht, dem Feldspath ähnliche zusammengesetzte Verbindungen sind $= \dot{R}\dddot{Si} + \dddot{R}\dddot{Si}^3$, wiewohl darin kleine Glimmerschuppen mit dem blossen Auge sichtbar sind, die sich aber nicht mechanisch ausscheiden lassen.

Mehrere Analysen von Thonschiefer, welche wir bereits besitzen, zeigen nicht dieses richtige Verhältniss von Kieselsäure, und können als aus Oligoklas, Labrador, Augit, Hornblende, u. s. w. gemengt betrachtet werden. Es ist nicht der procentische Gehalt einer jeden Erde für sich, welcher sie als Thonschiefer characterisirt, sondern es ist das Gemenge derselben im feinen pulverförmigen Zustande zu einer Gebirgsart erhärtet, welches den Character von Thonschiefer gibt, dessen procentische Zusammensetzung also stets variiren muss nach den Mineralien, aus deren Pulver er ursprünglich gebildet ist. Von dieser Ansicht ausgehend erklärt sich, ohne alle Art von alchemistischer Metamorphose, der von einigen Geologen beobachtete und streng festgehaltene Umstand, dass in dem Thonschiefer zuweilen Krystallisationspunkte vorkommen, welche eine angefangene Verwandlung in eine krystallinische Gebirgsart auszuweisen scheinen, wodurch sich das Gleichartige zu grösseren krystallinischen Gemengtheilen ansammelt.

Der von Pleischl gefundene Fluor- und Phosphorsäure-Gehalt hatte sich vor dem Löthrohre zu erkennen gegeben. Es ist wohl möglich, dass wenn man sie besonders auszuscheiden sich bemü-

hen wollte, ihr Gehalt viel grösser gefunden werden würde, als hier angegeben worden ist.

Concretion in Thonschiefer.

Kersten*) hat nierenförmig abgesonderte Theile in der Art von Thonschiefer untersucht, welcher Fruchtschiefer genannt worden ist. Sie sind feinkörnig, im Bruch schimmernd, und leicht zu einem gelbbraunen Pulver zu zerreiben. Ihr Zusammenhang mit dem Thonschiefer ist sehr fest. Salzsäure und Schwefelsäure zersetzen sie unvollkommen. Sie wurden zusammengesetzt gefunden aus:

Kieselsäure	42,50	Sauerstoffgehalt	= 22,07
Thonerde	22,30		= 10,38
Eisenoxydul	18,00		
Manganoxydul	3,60		= 5,99
Talkerde	3,10		
Kali	Spur		
Wasser	10,00		
	99,50		

Ein Theil von dem Eisen ist darin als Oxyd enthalten, daher die Zusammensetzung zu $\dot{R}^3\dddot{Si}^2 + 2\ddot{Al}\dddot{Si}$, mit einem Wassergehalt, ausfallen kann, welche Formel dann die vorwaltende Zusammensetzungsart von den darin mit einander gemengten Mineralien ausdrücken würde.

Thonstein.

In dem sogenannten rothen Todtliegenden in der Gegend von Chemnitz, von Baden im Schwarzwalde und von Botzen im südlichen Tyrol, finden sich mächtige Lager von dem von deutschen Geologen sogenannten Thonstein oder verhärteten Thon.

*) Journ. f. pract. Chem. XXXI, 108.

Dieser ist von Schafhäutl *) analysirt worden. Die Probe dazu war von Meissen; sie war feinkörnig, von erdigem Bruch und kreideartiger gelbweisser Farbe. Vor dem Löthrohre behandelt nahm sie nach kurzem Glühen ein glänzendes, fast krystallinisches Aussehen an, indem sie milchweiss wurde. In gutem Feuer schmolz sie zu einer milchweissen Kugel. Sie bestand aus:

Kieselsäure	76,45	
Thonerde	14,88	
Eisenoxyd	0,90	manganhaltig.
Kali	6,60	
Wasser	0,93	
	99,76.	

Schafhäutl gibt dafür die Formel $6(\dot{K}\dddot{S}i + \ddot{A}l\dddot{S}i^5) + (\ddot{F}e\dddot{S}i + 6\ddot{A}l\dddot{S}i^6)$. Eine Gebirgsart als einen Körper zu betrachten, dessen Zusammensetzung durch eine Formel ausgedrückt werden könnte, ist nicht gut zu heissen, und in diese Formel einen Ueberschuss an Kieselsäure auf die Thonerde zu legen, wo stärkere Basen vorhanden sind, welche sich dieselbe aneignen können, ist ein theoretischer Irrthum. Schafhäutl hat auf die Aehnlichkeit in der Zusammensetzung zwischen Thonstein und Weissstein aufmerksam gemacht.

Salzthon.

Er **) hat auch den sogenannten Salzthon analysirt, welcher eine hellgraue, thonähnliche, erdige Masse in dem sogenannten Haselgebirge der alpinischen Salzformation bildet. Nach dem Auslaugen des Gypses mit destillirtem Wasser bestand er aus:

*) Ann. d. Chem. und Pharm. LI, 256.

**) Das. S. 201.

Kieselsäure	45,50	$\ddot{\bar{A}}l\,\ddot{S}i^5$	60,50
Thonerde	15,00		
Kohlensäure	13,73	$\dot{M}g\ddot{C}$	26,56
Talkerde	12,83		
Eisen	6,90	$\acute{F}e, \acute{M}n$	9,38
Mangan	0,27		
Schwefel	2,21		
Bitumen	2,35		2,35
Kochsalz	1,06		1,06
	99,85.		

Diese Analyse ist wahrscheinlich nicht richtig beurtheilt worden. Da das Mineral nach dem Auswaschen noch 1 Procent Kochsalz enthalten hat, so hat es auch noch ein schwefelsaures Salz enthalten, welches sich, als es geglüht wurde, durch das Bitumen reducirt und die gefundenen Schwefelmetalle gebildet hat, von denen das eine, nämlich das $\acute{F}e$, ein sehr unwahrscheinliches sein würde in einer Gebirgsart, welche in ihrer Lagerstelle stets feucht und in Folge ihrer porösen Beschaffenheit von Luft durchdrungen ist. Wahrscheinlich hat das Mineral basisches schwefelsaures Eisenoxyd enthalten, denn es wird angegeben, dass das nicht geglühete Mineral mit Entwickelung von Kohlensäuregas zersetzt werde, ohne dass dabei einer Einmengung von Schwefelwasserstoffgas erwähnt wird.

Alaunschiefer. Forchhammer*) hat eine Untersuchung über die Bildung und Zusammensetzung des Alaunschiefers angestellt. Der von Bornholm besteht aus:

*) Oversigt over det K. Danske Vidensk. Selsk Forhandlinger, 1844, p. 91.

Kieselsäure	59,86
Thonerde	15,89
Kali	3,72
Kalkerde	0,99
Talkerde	1,68
Kohle	8,65
Schwefel	0,82
Eisen	0,50
Wasser	6,90
Sauerstoff, Stickstoff, Phosphor	—
	99,01.

Der rationelle Schluss, zu welchem diese Analyse führt, besteht darin, dass der Alaunschiefer hauptsächlich von einem pulverförmigen, feldspathartigen Mineral ausgemacht wird, welchem Thon, d. h. ein Thonerdesilicat, sowie Ueberreste von in eine kohlenartige Masse übergegangenen organischen Körpern und wenig Schwefelkies, der aus schwefelsauren Salzen durch die Verwandlung der organischen Masse gebildet worden ist, eingemengt sind. Forchhammer sucht zu zeigen, dass er sich aus Tangarten auf dem Meeresgrunde gebildet habe und dass seine Bildung noch fortdauern könne. Zu diesem Zweck hat er die Asche von Tangarten analysirt, welche 10 bis 35 Procent davon gaben. Die Asche wird von Sulfaten, Phosphaten und Chlorverbindungen von Kalium, Natrium, Calcium und Magnesium (Eisen ist nicht angegeben), so wie von Kieselsäure ausgemacht. Die abgestorbenen Tangarten erleiden zuerst eine Art Weingährung, darauf eine faule Gährung, bei welcher der Schwefelkies entsteht, und indem sich Thon mit den Ueberresten vermischt und dessen Bestandtheile von denselben umgesetzt werden,

erhärtet das Gemisch zu Alaunschiefer. Es ist möglich, dass ein solcher Process in der Periode vor der Bildung des Uebergangskalks stattgefunden hat. Ob er auch jetzt noch vor sich geht, wird eine Frage, welche Beobachtungen entweder bestätigen oder bestreiten werden.

Phosphorsäure in Urgebirgsarten.

Fownes *) hat gefunden, dass man aus dem Porcellanthon von Dartmoor, welcher aus verwittertem Granit ausgewaschen wird, so wie aus einer Menge verschiedener älterer und jüngerer vulkanischer Gebirgsarten, durch Salzsäure Phosphorsäure ausziehen kann, hinreichend, um abgeschieden und erkannt zu werden.

---

*) E. N. Phil. Journ. XXXVII, 294.

Organische Chemie.

Pflanzenchemie.

Herausgekommene Schriften.

Mulder hat die Herausgabe einer allgemeinen physiologischen Chemie *) begonnen, welche in Heften ausgegeben wird, die gleichzeitig ins Deutsche **) übersetzt werden. Sie ist eine vortreffliche Arbeit, mit dem bestimmten Streben, in den Erklärungen nicht weiter zu gehen, als bis wohin eine zuverlässige Erfahrung berechtigt, und dadurch von den Probabilitäts-Physiologien sehr verschieden. Während sich diese mit der Aufstellung von Gesetzen für die chemischen Phänomene in der lebenden Natur beschäftigen, aus denen sie dann die Einzelheiten herleiten, geht **Mulder** den entgegengesetzten, langsamen aber sichereren Weg, dass er genau die Einzelheiten studirt, um von diesen, Schritt für Schritt zu allgemeineren Ansichten der Gesetze, nach denen sie stattfinden, geführt zu werden, indem er stets darauf aufmerksam macht, wo der Schleier

*) Proeve eener algemene physiologisch Scheikunde. 1844. Rotterdam. Kramers.

) Versuch einer allgemeinen physiologischen Chemie von G. J. **Mulder. Mit eigenen Zusätzen des Verf. für diese deutsche Ausgabe seines Werkes, 1844. Braunschw. bei Vieweg u. Sohn.

vorläufig nicht gelüftet werden kann. Wir können nicht hoffen, dass dieses jemals vollkommen geschehen werde, aber gewiss ist es, dass wir nur auf diesem Wege zu sicheren Kenntnissen gelangen werden.

Boussingault hat ein Handbuch der Chemie in ihrer Anwendung auf den Ackerbau herausgegeben. Ich habe noch nicht Gelegenheit gehabt, dasselbe zu sehen, aber von einem Verfasser, der gleichzeitig ein grosser Chemiker und erfahrener Landwirth ist, kann man nur so gediegene Mittheilungen erwarten, als wir von ihm zu erhalten gewohnt sind.

Gerhardt hat den ersten Band eines *Precis de Chimie organique* *) herausgegeben. Diese Arbeit ist für diejenigen von Interesse, welche genauere Kenntniss von den eigenthümlichen theoretischen Ansichten der französischen Schule und insbesondere von denen des Verfassers über die organische Zusammensetzungsart nehmen wollen **). Auch gibt Gerhardt unter Laurent's Mitwirkung eine Monatsschrift ***) heraus, welche mit dem Jannar dieses Jahrs ihren Anfang genommen hat; einer ihrer Endzwecke ist, zufolge der Vorrede, den Abände-

---

*) Paris. Fortin, 1844.

**) Dumas hat sich darüber in der französischen Academie der Wissenschaften so geäussert: „Il contribuera certainement pour beaucoup à propager des idées, que mon enseignement cherche à repandre." Daraus ersieht man also, dass die Ideen darin hauptsächlich die von Dumas sind.

***) Comptes rendus mensuels de travaux chimiques de l'etranger, aussi que des laboratoires de Bordeaux et de Montpeiller. Böhm.

rungen in den theoretischen Ansichten der neufranzösischen Schule, welche ich mir in meinen Jahresberichten erlaube, entgegen zu arbeiten, und gegen welche diese Monatsschrift zu protestiren bestimmt ist. Der Endzweck ist gut, indem bei dem gegenseitigen Aueinanderreiben der Meinungen fast immer die Wahrheit besser hervorsticht und von dem Leser, wenn auch nicht immer von dem Verfasser, bemerkt wird. Buys Ballot hat eine tabellarische Uebersicht über die elementare Zusammensetzung der bis jetzt analysirten Körper ausgearbeitet *). Die Grundlage für die Anordnung in der Aufstellung ist die Anzahl von Kohlenstoffatomen in dem angenommenen Atomgewichte, und für die Anordnung bei denjenigen, welche eine gleiche Anzahl von Kohlenstoff-Atomen enthalten, ist die Anzahl von Wasserstoff-Atomen die Grundlage für die Ordnung, in welcher sie auf einander folgen. Da, wo auch die Anzahl von Wasserstoff-Atomen gleich ist, gibt die Anzahl von Sauerstoff-, Chlor- und Stickstoff-Atomen die Grundlage für die Anordnung, so dass es sehr leicht ist, den Körper zu finden, welchen man sucht, wenn man die Formel des zusammengesetzten Atoms kennt. Der Ueberblick dieser Tabellen ist von grossem Interesse.

Luft in den Pflanzen und ihre Veränderung durch Tageslicht.

Calvert **) und Fernand haben die allge-

---

*) Repertorium corporum organicorum, quae secundum atomisticam, procenticam et relativam compositionem, annotatis proprietatibus physicis et praecipuis, e quibus cognoscantur, fontibus, in ordinem disposita, addita praefatione Clar. G. J. Mulder. Collegit et tabulis exhibuit C. H. D. Buys Ballot. 1844. Utrecht, van Dorpt.

**) Ann. de Ch. et de Phys. XI, 477.

meinen Resultate einer von ihnen ausgeführten Untersuchung über die Luft mitgetheilt, welche in Pflanzen, z. B. in weiten Fruchthülsen und in röhrenförmigen Stengeln eingeschlossen ist. Zu diesen Versuchen wurden die mit Luft gefüllten Kapseln angewandt, welche die Früchte von Colutea arborescens umgeben, während diese noch vegetirte. Die Luft darin wurde zu verschiedenen Perioden des Alters der Pflanze untersucht. Sie war atmosphärische Luft, gemengt mit einer bedeutenden Quantität Kohlensäuregas, 1,42 bis 2,942 Procent. Die Quantität von Sauerstoffgas darin variirte von 19,30 bis zu 21,293 Procent. Auf diese Variation in der Mischung der Luft hat nicht bloss Sonnenschein, sondern auch Tageslicht einen bestimmten Einfluss. Während der Nacht war die Quantität des Kohlensäuregases am grössten und die des Sauerstoffgases am geringsten, aber dies Verhältniss veränderte sich sogleich mit der Morgensonne, das Kohlensäuregas nahm ab und der Sauerstoffgasgehalt der Luft zu, selbst über die gewöhnliche Quantität der atmosphärischen Luft hinaus. Bei trübem Himmel war die Verminderung der Kohlensäure und die Vermehrung des Sauerstoffs bedeutend geringer als bei Sonnenschein. Z. B., um eins von den vielen angeführten Beispielen zu wählen, enthielt die Luft in der Kapsel bei Sonnenschein zur Mittagszeit 21,246 Procent Sauerstoffgas und 2,406 Procent Kohlensäuregas; aber dagegen an einem trüben Tage nur 20,595 Sauerstoffgas und 2,475 Kohlensäuregas, und während einer Nacht 19,257 Sauerstoffgas und 2,942 Kohlensäuregas.

Die Luft in den röhrenförmigen Stengeln hat

eine verschiedene Beschaffenheit, sie enthält mehr Kohlensäure: 2,5 bis 4,6 Procent, und weniger Sauerstoffgas als die atmosphärische Luft (das Minimum 18,691 Procent fand neben einem Maximum an Kohlensäure bei Arundo Donax statt). Sie verändert diese Gehalte im Tageslichte, aber weit weniger als innerhalb der durchscheinenden Kapsel, und sie beruht nicht entschieden auf dem Einflusse des Lichts, indem es der Fall war, dass sich Sauerstoffgas und Kohlensäuregas gleichzeitig während der Nacht in diesen Stengeln vermehrten. Sie haben auch die Bemerkung gemacht, dass die Luft in diesen hohlen Stengeln auch Ammoniak enthielt, und mehr, wenn sie am Tage, als kurz vor dem Morgen eingesammelt worden waren.

Entwickelung von Sauerstoffgas durch den Einfluss des Lichts auf grüne Theile der Pflanzen, ohne Kohlensäure.

Schultz *) hat sehr merkwürdige Versuche beschrieben, nach denen grüne Pflanzen, wenn man sie in Wasser legt, welches frei von Luft und Kohlensäure ist, welches aber mit $\frac{1}{500}$ von einer Mineralsäure vermischt worden ist, z. B. mit Phosphorsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, oder auch mit einer Pflanzensäure, z. B. mit Citronensäure, Weinsäure, Milchsäure, Essigsäure, Oxalsäure, sauer gewordener Gerberlauge, Traubenzucker, Rohrzucker, Milchzucker, Humus-Abkochung, und wenn man sie damit in die Sonne stellt, im Laufe des Tages Sauerstoffgas entwickeln, häufig gemengt mit ein wenig Kohlensäuregas. Die Quantität der Flüssigkeit betrug 40 Unzen, und die der grünen Pflanzentheile, von

*) Die Entdeckung der wahren Pflanzennahrung, mit Aussicht zu einer Pflanzen-Physiologie, von C. H. Schultz. 1844. Berlin, Hirschwald. S. 25—51.

vielen verschiedenen Pflanzen genommen, 1 bis 2 Loth oder darüber. Davon wurden 4—9 Kubik-Zoll Sauerstoffgas in 8 bis 10 Stunden Zeit, bei abwechselndem reinen Sonnenschein und wolkigem Himmel, entwickelt.

Er gibt an, dass Salze von den angewandten Säuren, ohne alle Wirkung sind, dass aber saure Salze, z. B. Cremor tartari, zur Gasentwickelung beitrage. Nach seinen Versuchen verschwindet aus der Flüssigkeit der Körper, welcher die Entwickelung von Sauerstoffgas veranlasst, wenn nicht nach einer eintägigen Einwirkung des Sonnenlichtes, so doch wenigstens wenn der Versuch mit neuen Pflanzentheilen ausgeführt wird.

Sind diese Beobachtungen richtig, was sich wohl durch wiederholte Versuche von Anderen während dieses Sommers ausweisen wird, so sind sie eine der wichtigsten Entdeckungen in der Physiologie des Pflanzenlebens; sie würden zeigen, dass die Entwickelung von Sauerstoffgas von den grünen Theilen ein Excretions-Process ist, durch welchen Sauerstoff aus den Stoffen abgeschieden wird, welche die Pflanze theils aufnimmt und theils aufgenommen hat, um daraus die weniger sauerstoffhaltigen zu bilden, welche sie bedarf.

Inzwischen scheinen die Versuche, welche noch im vergangenen Herbst von Boussingault*) angestellt wurden, Schultz's Angaben nicht zu bestätigen. Aber sie wurden im Anfange November unternommen, natürlicherweise bei einem schwächeren Sonnenschein, der aber dennoch hinreichte, um aus einer ähnlich beschaf-

*) L'Institut, No 568. S. 381.

fenen Vorrichtung, welche eine Auflösung von Kohlensäure in Wasser enthielt, Sauerstoffgas zu entwickeln.

Einfluss ungleich gefärbter Lichtstrahlen auf Pflanzen.

Ich erwähnte im letzten Jahresberichte, S. 6, Draper's Untersuchungen über die ungleiche Wirkung, welche die ungleich gefärbten Strahlen im prismatischen Spectrum auf lebende Pflanzen ausüben. Aehnliche Versuche sind von Gardener *), wie es scheint mit besonderer Sorgfalt ausgeführt worden, welche Draper's Angabe bestätigen, dass es die gelben und grünen Strahlen sind, welche am kräftigsten auf Pflanzen einwirken. Aber während Draper das Maximum von dieser Wirkung auf der Grenze von Gelb und Grün fand, liegt es nach Gardener auf der Mitte von Gelb. Zur Bestimmung dieser Stärke in der Wirkung bediente sich Gardener im Dunklen aufgezogener, farbloser, junger und einige Zoll hoher Rübenpflanzen und bestimmte, wo sich in der Reihe von diesen das Blattgrün am schnellsten und stärksten bildete. Er fand, dass sich die Zersetzung der Kohlensäure auf dieselbe Weise verhält. Folgende Zahlen weisen das Verhältniss aus:

Roth	0,000
Mitte von Brandgelb	0,777
Mitte von Gelb	1,000
Mitte von Grün	0,583
Mitte von Blau	0,100
Ende von Blau	0,000

Mehrere von ihm angestellte Versuche, bei denen sowohl die erwärmenden als auch die chemi-

*) Silliman's Americ. Journ. XLVI, 1 und daraus im Phil. Mag. XXIV, 1.

schen Strahlen abgehalten wurden, die ersteren durch einen Durchgang durch eine Lösung von Kaliumeisencyanid, zeigten, dass es hier der eigentlich leuchtende Theil von den Strahlen ist, welcher wirkt und Blattgrün hervorbringt, und dies stets im Verhältniss zu seiner leuchtenden Kraft.

Bekanntlich neigen sich die Pflanzen dem Lichte zu. Gardener fand, dass diese Wirkung den blauen Strahlen angehört. Als er eine Reihe von Pflanzen im Farbenbilde wachsen liess, so neigten sie sich sämmtlich nach dem Blau, sowohl von dem rothen als auch von dem violetten Ende, und diejenigen, welche im Blau standen, neigten sich in der Richtung des Prisma's. Als er rothe Strahlen durch die eine, und blaue durch eine andere Oeffnung in einen dunklen Kasten einführte, in welchem eine Reihe von Pflanzen rechtwinklich gegen diese Wand mitten zwischen diese Oeffnungen aufgestellt war, so neigten sich diese sämmtlich gegen die blaue Oeffnung, keine einzige gegen die rothe.

Das Blattgrün wird unaufhörlich zerstört, und die Pflanzen erhalten sich dadurch grün, dass es sich fortwährend wieder bildet. Daher kommt es, dass die Pflanzen ihre grüne Farbe in den Strahlen verlieren, welche dasselbe nicht hervorbringen, und dies geschieht um so rascher, je weniger der darauf fallende Strahl das Vermögen besitzt, dasselbe zu bilden. Demnach, ungeachtet dem blauen Strahl dieses Vermögen nicht ganz mangelt, so bleicht doch eine grüne Pflanze, welche lange Zeit in ungemengtem blauen Lichte verweilt.

In rothem und violetten Lichte bleicht sie jedoch noch rascher.

Versuche über die Absorption des Stickstoffs aus der Luft.

Liebig's Speculationen über die Ernährung der Pflanzen aus der Luft, woraus sie von dem Kohlensäuregas und Ammoniakgas die Materialien für die Bildung ihrer organischen Bestandtheile entnehmen sollten, haben, wenn es sich auch gezeigt hat, dass der Ammoniakgehalt in der Luft nicht der Annahme von Liebig entspricht, doch mehr, als es vorher der Fall war, die Aufmerksamkeit auf das Ammoniak als Material für die Ernährung der Pflanzen gerichtet. Mulder stellte es als wahrscheinlich dar, dass es gebildet werden könne (Jahresb. 1845, S. 561), und es ist ihm nun geglückt, dies zu beweisen *). Bei allen Oxydationen auf gemeinschaftliche Kosten von Wasser und Luft wird aus dem Stickstoff der letzteren und aus dem Wasserstoff der ersteren eine kleine Portion Ammoniak gebildet, welches sich mit den vorhandenen Körpern vereinigt.

Mulder brachte wohl ausgeglühetes Kohlenpulver mit Wasser angerührt, in eine Flasche, welche zu ⅞ mit Luft gefüllt blieb, und verschloss sie. Nach Verlauf von 3 Sommermonaten wurde das Wasser davon abdestillirt, nachdem vorher Kalihydrat hinzugesetzt worden war. Das Destillat enthielt eine bemerkbare Spur von Ammoniak. Aber das Kali, welches aus der Kohle ausgelaugt wurde, war farblos, zum Beweis, dass sich weder Huminsäure noch Quellsatzsäure gebildet hatten.

Die aus Zucker durch Salzsäure gebildete, am-

---

*) Scheikundige Onderzoek. II, 163, und daraus im Journ. f. pract. Chem. XXXII, 344.

moniakfreie Huminsäure wurde mit Wasser durchfeuchtet auf ähnliche Weise in einer verschlossenen Flasche, welche $\frac{7}{8}$ atmosphärische Luft enthielt, bei Seite gestellt. Nach 6 Monaten wurde die Huminsäure mit Kalihydrat untersucht, welches daraus eine bedeutende Quantität Ammoniak entwickelte.

In einer anderen Flasche wurden auf ähnliche Weise Kohlenpulver und Kartoffelstärke mit Wasser vermischt hingestellt. Nach 3 Monaten wurde die Flasche untersucht; es hatte sich ein Gas entwickelt, so dass der Stöpsel beim Herausziehen mit Heftigkeit herausgetrieben wurde. Das Gemische roch käseähnlich, und in dem davon mit Kali abdestillirtem Wasser zeigten sich reichliche Merkmahle von Ammoniak.

Eine Lösung von Milchzucker in Wasser und eine Lösung von Rohrzucker in Wasser wurden, jede für sich, in einer Flasche, welche $\frac{7}{8}$ Luft enthielt, hingestellt. In beiden Flaschen, besonders in der mit der Milchzuckerlösung, wurde Schimmel gebildet, der sich vermehrte. Nach 3 Monaten wurden diese Schimmel-Gewächse aus der Lösung herausgenommen und der trocknen Destillation unterworfen, wobei sie viel Ammoniak lieferten. Die Lösungen hatten sich klar erhalten und es war kein Gas entwickelt worden, aber sie enthielten freie Essigsäure.

Mulder glaubt, dass sich hier auf Kosten der Luft, des Wassers und der Zuckerarten nicht Ammoniak, sondern Proteïn gebildet habe. Diese Schimmelpflanzen bestehen nach seinen Versuchen aus Proteïn und aus Pflanzen-Cellulose. Ist das Atom des Milchzuckers $= C^{12}H^{24}O^{12}$ und das der

Cellulose $= C^{24}H^{42}O^{21}$, so werden von 2 Atomen Milchzucker 1 Atom Cellulose und 3 Atome Wasser gebildet. Das Proteïn, welches aus $C^{40}H^{62}N^{10}O^{12}$ besteht, kann ebenfalls aus dem Milchzucker auf die Weise entstehen, dass von 10 Atomen Milchzucker durch Aufnahme von 30 Atomen Stickstoff aus der Luft und Abscheidung von 57 Atomen Sauerstoff 3 Atome Proteïn entstehen.

10 Atome Milchzucker und 30 Atome

Stickstoff $= 120C + 240H + 30N + 120O$

3 Atome Proteïn $= 120C + 186H + 30N + 36O$

bleiben übrig $54H \quad 84O$,

welche 27 Atome Wasser und 57 Atome freiwerdenden Sauerstoff ausmachen.

Mulder bemerkt jedoch, dass auf diese Berechnung nicht gar zu grosser Werth gelegt werden könne, indem der Versuch keine Rechenschaft gäbe, welchen Weg diese 57 Atome Sauerstoff genommen hätten. Es hatte sich kein Gas entwickelt, weder Kohlensäuregas noch Sauerstoffgas. Die Flüssigkeit war zwar sauer geworden, aber 3 Atome wasserhaltiger Essigsäure enthalten $C^{12}H^{24}O^{12}$, gleichwie 1 Atom Milchzucker.

Und es muss offen ausgesprochen werden, dass diese Berechnungen über die Art, wie der eine organische Körper aus einem anderen durch Aufnahme von Sauerstoff oder Stickstoff aus der Luft und durch Abscheidung von Kohlensäure, Wasser, Ammoniak, u.s.w., entsteht, wenn sie nicht trügerische Fahrwasser zu Irrthümern und Verwirrungen werden sollen, mit Versuchen begleitet sein müssen, welche darlegen, dass Stickstoff oder Sauerstoff aus der Luft verschwinden, und dass gerade die Körper gebildet werden, welche die Rechnung

voraussetzt, weil sie anderen Falls niemals als eine auf irgend eine Weise zuverlässige Erklärung angenommen werden dürfen.

Mulder zieht aus diesen Versuchen folgende Schlüsse:

1. Aus stickstofffreien, meistens krystallisirten Stoffen können unter dem Einflusse von Wasser und Luft organische Körper von der niedrigsten Art entstehen, welche Stickstoff enthalten und Ammoniak bei der trocknen Destillation liefern, wozu sie den Stickstoff aus der Luft aufgenommen haben.

2. Das Stickgas der Luft kann direct zur Bildung von Pflanzenstoffen eintreten, wenn es auch wahrscheinlich zuerst Ammoniak bildet.

3. Die in die Ackererde eindringende Luft kann ihren Stickstoff mit den Körpern in Verbindung setzen, welche aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, und damit Pflanzenzellen hervorbringen, wie die mitgetheilten Versuche darlegen.

Ohne im Geringsten die Richtigkeit der Erfahrungs-Angaben, welche hier angeführt worden sind, zu bezweifeln, so will ich doch nicht verhehlen dass ich zweifle, ob sie hinreichen, um die Generatio aequivoca als entschieden, und den directen Uebergang des Stickstoffs aus der Luft in die Pflanze annehmen zu können. Hier sind noch viel mehr und hinreichend variirte Versuche erforderlich, bevor man Grund zu einer Ueberzeugung erhält. Der Milchzucker und die Stärke eignen sich vor anderen weniger gut zu entscheidenden Versuchen dieser Art, weil es so äusserst schwierig ist, sie vollkommen von den letzten Resten

stickstoffhaltiger Stoffe zu befreien, mit denen sie in lebenden Körpern gemengt vorkommen. Selbst der Rohrzucker, welcher nach der alten Methode mit Ochsenblut gereinigt worden ist, gibt bei der Lassaigne'schen Probe nicht unbedeutende Spuren von Cyankalium. Ich hoffe, dass der ausgezeichnete Chemiker, welchem wir diese Versuche zu verdanken haben, sie weiter verfolgen und ihre Resultate ausser allen Zweifel setzen werde.

Mulder führt sodann verschiedene Pflanzungs-Versuche in ungleichen Gemengen an, deren Einzelheiten hier anzuführen zu weitläufig werden würde. Er glaubt daraus folgende Schlüsse ziehen zu können: 1. Enthält die Erde keine organische Ueberreste, so sind Regenwasser und atmosphärische Luft nicht hinreichend, um die Pflanzen zu ernähren. 2. Regenwasser, Luft, Kohlenpulver und Asche sind ebenfalls nicht dazu hinreichend. 3. Eine Auflösung von Huminsäure in Wasser enthält zu wenig organische Stoffe, um den Pflanzen mittheilen zu können, was sie bedürfen. 4. Die Ulminsäure aus Zucker trägt, ungeachtet sie keinen Stickstoff enthält, zur Ernährung der Pflanzen bei. 5. Die Huminsäure aus Gartenerde ist für sie ein kräftiges Nahrungsmittel. 6. Die mit Ammoniak verbundene Huminsäure, so wie die Huminsäure aus Torf nach der Vereinigung mit Ammoniak bewirken einen üppigen Wachsthum.

Man findet leicht, dass dieses ein gerader Gegensatz von Liebig's Lehre von der Ernährung der Pflanzen ist, nach welcher nämlich diese mit ihren Wurzeln nur Wasser und unorganische

Stoffe aus der Erde und Kohlenstoff aus der Kohlensäure der Luft, so wie Ammoniakgas aus dieser aufnehmen, um daraus mit Wasser ihre organischen Bestandtheile zu bilden (Jahresb. 1842, S. 234).

Düngung mit Ammoniaksalzen.

Schattenmann *) hat Versuche gemacht, um durch Begiessen mit Lösungen von Ammoniaksalzen die Vegetation zu befördern. Er fertigte eine Lösung von 1 Theil Salz in 250 Th. Wasser an. Die Salze waren Salmiak, schwefelsaures und phosphorsaures Ammoniak. Der Salmiak wirkte am kräftigsten. Darauf folgte schwefelsaures und dann phosphorsaures Ammoniak. Das Begiessen geschah nur ein Mal im April oder im Mai. Von der Lösung wurden $\frac{2}{3}$ bis 3 Kannen auf einen Raum von 3 Quadratellen, auf dem Gras, Waizen, Roggen und Hafer wuchs, angewandt. Mit $\frac{2}{3}$ Kannen wurde das beste Resultat und weit mehr erhalten, als auf dem nicht so behandelten Theil des Feldes. Durch eine grössere Quantität von der Lösung bekam das Getraide ein schädliches übermässiges Gedeihen, es legte sich, ehe es Aehren ansetzte und gab in diesen weit weniger Samen. — Auf Klee und Luzern wirkte diese Behandlung gar nicht.

Schattenmann macht die Landwirthe auf die grosse Wichtigkeit von altem Harn aufmerksam; es soll in diesem, nachdem er nach einigen Monaten alkalisch geworden ist, das Ammoniak auf's Genaueste, aber nicht vollkommen, entweder mit Schwefelsäure oder mit einer Lösung von Eisenvitriol gesättigt, und auf diese Weise eine Lö-

*) Ann. de Ch. et de Phys. XI, 286.

sung von schwefelsaurem Ammoniak als zweckmässiges Düngungsmittel zu erhalten.

Nilschlamm.

Lassaigne*) hat den Nilschlamm analysirt, d. h. die Erde, welche der Nil bei seiner jährlichen Ueberschwemmung auf dem Lande in dem breiten Nilthale absetzt, und welche seit uralten Zeiten für ein Düngungsmittel gehalten wurde, ohne dessen Dasein die Erndten fehlschlügen.

Er ist eine feine, gelbbraune Erde, welche an die Zunge haftet, leicht zerbröckelt, im Wasser zerfällt und damit eine zusammenhängende bildsame Masse bildet, wie Thon. Bei + 100° verliert er 8,5 Procent Wasser. Bei der trocknen Destillation gibt er ein wenig brenzliches Wasser, welches schwach ammoniakalisch reagirt. Alkalien ziehen aus dem Schlamm humusartige Stoffe aus. Nach dem trocknen bei + 100° wurde er zusammengesetzt gefunden aus:

Kieselsäure	42,50
Thonerde	24,25
Eisenoxyd	13,65
Talkerde	1,05
Kohlensaurer Kalkerde	3,85
Kohlensaurer Talkerde	1,20
Stickstoffhaltigen Huminsäuren	2,80
Wasser	10,79
	100,00.

Man ersieht daraus, dass die Ueberschwemmung des Nils keine blosse Wiesen-Bewässerung im Grossen ist, sondern dass sie auch zugleich Nahrungsstoffe für die Pflanzen herbeiführt.

*) Journ. de Ch. Med. 2 Ser. X, 303.

Pflanzensäuren. Ameisensäure.

Bineau *) hat das specif. Gewicht der Formylsäure in Gasform bestimmt. Er fand es = 2,12 bis 2,14. Dies weicht von der von Dumas gegebenen Regel ab, nach welcher in gasförmigen organischen Verbindungen die einfachen Volumina aller Grundstoffe von ihrer ursprünglichen Anzahl, 10 zu 4 condensirt werden sollen; denn nach diesem specif. Gewicht sind sie hier von 10 zu 3 condensirt.

Ich habe in meinem Lehrbuche der Chemie (5. deutsche Aufl. I, 684) gezeigt, dass man aus dem specif. Gewicht des gasförmigen formylsauren Methyloxyds das specif. Gewicht der wasserfreien Formylsäure in Gasform zu 2,5571 herleiten kann. Hier sind 7 Volumina zu 2 condensirt, so dass in jedem Volum von dem Gas $1\frac{1}{2}$ Volum Sauerstoffgas enthalten ist. Diese 2 Volumina wasserfreier Säure vereinigen sich mit 2 Volumen Wassergas zu wasserhaltiger Formylsäure, und wenn sich diese 4 Volumina zu 3 condensiren, so haben wir:

$$
\begin{array}{lr}
2 \text{ Volumen Ameisensäure} = & 5{,}1142 \\
2 \text{ Volumen Wassergas}^{**}) = & \underline{1{,}2470} \\
 & \dfrac{6{,}3612}{3} = 2{,}1204.
\end{array}
$$

In dem Vereinigungs-Augenblicke hat sich also das Wasser oder die Säure zum halben Volumen condensirt. Hätte keine solche Condensation stattgefunden, so wäre die Dumas'sche Regel befolgt worden.

---

*) Comptes rendus, XIX, 767, und daraus im Journ. f. pract. Chem. XXXIII, 423.

**) Gay-Lussac's Wägung.

Essigsäure.

Aehnliche Versuche hat Bineau mit wasserhaltiger Essigsäure gemacht, und dabei das specif. Gewicht derselben = 2,86 gefunden. Nach der Theorie ist es = 2,76. Hier findet vollkommen derselbe Fall statt.

2 Vol. Acetylsäuregas = 7,050
2 — Wassergas = 1,247

$$\frac{8,297}{3} = 2,7657.$$

Cahours *) hat denselben Versuch angestellt und das specif. Gewicht des Gases = 2,781 gefunden, aber, eifrig bemüht, die Dumas'sche Regel zu bestätigen, versuchte er, wie sich das specifische Gewicht des Gases verhält, wenn die Kugel bei einer viel höheren Temperatur zugeblasen wird. Bei dem ersten Versuche hatte das Bad + 145° und bei dem letzten + 219°. Dann wurde das specif. Gewicht des Gases = 2,17 und bei einem anderen Versuche, wo die Temperatur des Bades + 231° war, = 2,12. Aber $\frac{8,297}{4} = 2,077$. Es war also klar, dass das halbe Volum des Gases der Säure oder des Wassers, das bei 145° condensirt war, bei einem Temperaturgrad zwischen + 145° und + 231° sein Volumen wieder angenommen hatte, dass das saure Gas bei + 231° aus 1 Volum wasserfreier Essigsäure und 1 Volum Wasser besteht, und dass also dies der Dumas'schen Regel entspricht. Dies Verhalten verdient alle Aufmerksamkeit und es ist zu bedauern, dass er es nicht auch bei der Formylsäure und Schwefelsäure geprüft hat, wodurch

*) Comptes rend., XIX, 771, und daraus im Journ. für pract. Chem. XXX, 427.

aus demselben etwas mehr als eine blosse Ausnahme für die Essigsäure hätte werden können.

Zweifach-essigsaures Kali.

Melseus *) hat zweifach-essigsaures Kali entdeckt, welches erhalten wird, wenn man eine Lösung von dem neutralen Salze mit einer hinreichenden Quantität von Essigsäure vermischt, die auch verdünnt sein kann, und dann zur Krystallisation verdunstet. Das saure Salz krystallisirt in perlmutterglänzenden Prismen, wenn die Flüssigkeit rasch abgekühlt wird, oder bei langsamer Abkühlung in glänzenden platten Prismen, welche dem geraden, rechtwinkligen Prisma anzugehören scheinen. Die Krystalle sind biegsam und haben mehrere natürliche Durchgänge. Sie besitzen eine besondere Neigung, Feuchtigkeit aus der Luft anzuziehen, wiewohl weniger als das neutrale Salz, so dass sie desshalb in einer trocknen und verschlossenen Flasche aufbewahrt werden müssen. Nach dem Trocknen in einem Strom von wasserfreier Luft verändern sie sich nicht bei $+120^{0}$ im luftleeren Raume. Bei $+148$ schmelzen sie ohne sich zu zersetzen, und das Liquidum erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Bei $+200^{0}$ kommt das Salz ins Sieden, indem es den Ueberschuss an Essigsäure abgibt, die in der Vorlage, wenn diese kalt ist, sogleich krystallisirt. Die Temperatur muss allmälig erhöht werden, um die Säure auszutreiben, aber sie darf nicht bis zu $+300^{0}$ steigen, weil das zurückbleibende neutrale Salz in dieser Temperatur anfängt brenzlich zu werden und brenzliche Producte zu geben, welche die überdestillirte Säure verunreinigen. Das Salz besteht aus $\dot{K}\ddot{A}c + \dot{H}\ddot{A}c$.

*) Journ de Pharm. et de Ch. VI, 415.

Ich habe im Vorhergehenden, S. 409, angeführt, dass man mir vorwirft, ich vorenthalte in meinen Jahresberichten einseitig den Lesern die französischen metaleptischen Theorien, welche doch so sehr die Fortschritte der Wissenschaft beförderten. Um eine kleine Probe von dem Verlust zu geben, welchen die Fortschritte der Wissenschaft dadurch erleiden, so will ich hier Melsens Formeln für die Zusammensetzung dieses Salzes anführen:

$$\text{Brutto Formel} = C^8 \genfrac{}{}{0pt}{}{H^7}{K} O^4$$

$$\text{Rationelle Formel} = C^4 \genfrac{}{}{0pt}{}{H^3}{K} O^4 + C^4H^4O^4.$$

Das zweifach-essigsaure Kali hat einen grossen technischen Werth für die Bereitung von krystallisirter Essigsäure. Man bereitet dieses Salz aus einer weniger starken Essigsäure, lässt es krystallisiren, trocknet es bei + 120° und destillirt es bei + 250° bis + 280°, wodurch man die Hälfte von der darin enthaltenen Essigsäure in höchst concentrirtem und in krystallisirendem Zustande erhält.

Formyloxyd-Schwefelsäure oder Essigschwefelsäure.

Ich führte im Jahresberichte 1844, S. 324, an, was über die von Melsens entdeckte gepaarte Schwefelsäure, welche aus Essigsäure und wasserfreier Schwefelsäure erhalten wird, bekannt geworden war. Melsens*) hat nun seine, wie es scheint, gut ausgeführten Versuche darüber mitgetheilt. Die Vereinigung dieser beiden Säuren geschieht auf die im Jahresberichte 1844 ange-

*) Mem. couronnés et Mem. des savans etrangeres de l'Acad. de Bruxelles, T. XVI, und in einem sehr abgekürzten Auszuge in Ann. de Ch. et de Phys. X, 370.

führte Weise, und die Zusammensetzung ist die daselbst schon angegebene, nämlich $= \dot{H}\dddot{S} + C^2H^2O$, wonach sie richtiger *Formyloxid-Schwefelsäure* genannt werden muss. Da wir gepaarte Säuren haben, welche 1 Atom von dem Paarling auf 2 Atome Säure enthalten, so kann die Formel dieser Säure auch $= 2\dot{H}\dddot{S} + C^4H^4O^2$ sein, wonach sie dann *Tartryl-* oder *Succinyl-Schwefelsäure* sein würde. Aber so lange kein Umstand für die letztere Ansicht spricht, so dürfte Grund vorhanden sein, sich an die erstere, als einfachste zu halten. Stass*) hat noch eine andere Ansicht dafür aufgestellt, nämlich $= C^4H^4O^5 + \dot{H}^2S^2O^5$, d. h. dass sie eine Verbindung von 1 Atom Bernsteinsäure und 1 Atom Dithionsäure wäre, welche also auch in diesem Falle 2 Atome Basis sättigte.

Um diese Säure rein zu bekommen, wird das Barytsalz derselben mit einer getroffenen Quantität Schwefelsäure zersetzt, darauf die Säure mit kohlensaurem Silberoxyd oder kohlensaurem Bleioxyd gesättigt, das Salz zur Krystallisation verdunstet, die Krystalle in Wasser aufgelöst und in dieser Lösung durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die filtrirte saure Flüssigkeit wird im luftleeren Raume verdunstet. Sie wird zuerst syrupdick und nachher schiessen daraus farblose Prismen an, welche zuweilen sehr fein werden und die Flüssigkeit wie seideglänzende Fasern anfüllen. Die Krystalle sind sehr zerfliesslich. Die Säure schmilzt bei $+62^0$ und erstarrt beim Erkalten zu einer seideglänzenden, krystallinischen

---

*) Bullet. de l'Acad. royale de Bruxelles. X, 299.

Masse. Bis zu $+ 100^0$ erhitzt und lange Zeit darin erhalten, krystallisirt sie nicht mehr oder nur unvollkommen, wenn man sie dann erkalten lässt. Bei $+ 160^0$ fängt sie an, nach brenzlicher Weinsäure zu riechen. Bei $+ 200^0$ wird sie zersetzt, wobei sie ein saures Destillat gibt und Kohle zurücklässt. Es ist schwierig, ihren Wassergehalt mit einiger Sicherheit zu bestimmen. Die Krystalle scheinen $= 2(\dot{H}\ddot{S} + C^2H^2O) + 3\dot{H}$ zu sein. Lässt man sie lange Zeit im luftleeren Raume mit wasserfreier Schwefelsäure liegen, so werden sie milchweiss und sind dann $= \dot{H}\ddot{S}C^2H^2O + \dot{H}$. Der Syrup scheint in dem Augenblicke, wo er zu krystallisiren anfängt, $= \dot{H}\ddot{S}C^2H^2O + 2\dot{H}$ zu sein.

Die Säure schmeckt stark sauer, sehr ähnlich der Weinsäure. Wird eine verdünnte Lösung derselben in Wasser in einem zugeblasenen Rohre bis zu $+ 160^0$ erhitzt, so erhält sich die Säure mehrere Stunden lang, so dass die Lösung, wiewohl sie nach angebranntem Zucker riecht, nachher nicht Barytsalze niederschlägt. Dagegen verträgt sie nicht die Concentrirung im Wasserbade, indem sie dabei braun wird.

Sie gibt leichtlösliche Salze mit den bis jetzt versuchten Basen, aber die Lösung derselben in Wasser wird durch Alkohol niedergeschlagen. Die Salze enthalten Wasser, welches sie ohne zu schmelzen und ohne dadurch zersetzt zu werden, abgeben. In stärkerer Hitze werden sie zersetzt mit Zurücklassung einer kohligen Masse. In trockner Form werden sie von concentrirter Schwefelsäure zersetzt unter Entwickelung von Kohlensäure und

schwefliger Säure. Ihre Zusammensetzung lässt sich durch $\dot{R}\ddot{S} + C^2H^3O$ ausdrücken. Aber nach den metaleptischen Ansichten ist hier eine zweibasische Säure, und die Salze haben darnach folgende Formel:

$$C^8 {}^{H^4}_{SO^2} O^5 + SO^5 + 2R$$ *).

Das *Kalisalz* schiesst in kleinen Krystallen an, welche 1 Atom Krystallwasser enthält.

Das *Barytsalz* bildet Krystallkrusten, die aus kleinen undurchsichtigen Krystallen bestehen, welche fest an dem Gefässe sitzen. Aus siedenden Lösungen setzt es sich zuweilen in Schuppen ab, die auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmen. Die Krystallkrusten enthalten 3 Atome Krystallwasser auf 2 Atome Salz, die Schuppen enthalten 1 Atom Krystallwasser und sie verlieren davon, wenn man sie im luftleeren Raume über Schwefelsäure liegen lässt, die Hälfte, so dass das zurückbleibende Salz 1 Atom Wasser auf 2 Atome Salz enthält.

Es verliert alles Wasser unter $+ 250^0$ und verträgt $+ 260^0$ ohne zersetzt zu werden. Das einmal abgeschiedene Salz ist höchst schwer löslich in Wasser, aber es löst sich leicht, wenn man ein wenig Salzsäure hinzusetzt.

Das *Bleioxydsalz* bildet entweder kleine, kurze, durchsichtige, strahlenförmig vereinigte Prismen, oder Warzen von ähnlichen aber undurchsichtigen Prismen. Es enthält 1 Atom Krystallwasser,

---

*) In dieser Formel ist $C = \frac{75,0}{2} = 37,5$, welches das von den Metaleptikern angenommene Atomgewicht des Kohlenstoffs zu sein scheint.

welches es unter + 130° verliert, worauf es aber nicht eher anfängt zersetzt zu werden, als bei oder etwas über + 200°.

Das *Silberoxydsalz* krystallisirt beim Erkalten in durchsichtigen, platten, zweiseitig zugespitzten Prismen, deren Grösse von der Langsamkeit des Abkühlens abhängt. Zuweilen sind sie mit perlmutterähnlichen Blättern gemengt. Das Salz enthält 1 Atom Krystallwasser, welches im luftleeren Raume daraus weggeht, während die Krystalle ihre Durchsichtigkeit verlieren. Dasselbe geschieht in der Luft bei + 100°. Im Tageslichte schwärzt es sich langsam. Beim Erhitzen wird es halb flüssig, dann bläht es sich auf, riecht zuerst sauer, ähnlich wie Essigsäure (oder Ameisensäure), aber gleich darauf nach schwefliger Säure, und zuletzt bleibt Silber zurück. Wird die Lösung desselben mit Silberoxyd im Ueberschuss gekocht, so löst sich das Oxyd auf, wodurch die Flüssigkeit eine alkalische Reaction bekommt, aber beim Erkalten schlägt es sich als ein schwarzes Pulver wieder nieder, zwischen den angeschossenen Krystallen.

Formyloxyd-weinschwefelsäure.

Wird das Silbersalz als feines Pulver in Alkohol aufgeschlämmt und trocknes Salzsäuregas hineingeleitet, so entsteht Chlorsilber, während in der Flüssigkeit eine Aethyloxyd-haltige Säure gebildet wird, die man von dem Chlorsilber und dem noch unzersetzt gebliebenen Salze abfiltrirt, worauf die abfiltrirte Flüssigkeit beim Verdunsten im luftleeren Raume einen sauren Syrup gibt, welcher nicht die Salze von Silber und von Baryt fällt. Er konnte nicht so völlig rein erhalten werden, dass recht genaue analytische Resultate damit

zu erhalten standen, aber die erhaltenen nähern sich der Formel $H\dddot{S}C^2H^2O + \dot{A}e\dddot{S}C^2H^2O . \dot{A}e = C^4H^{10}O$, also einer Säure, welche der Weinschwefelsäure auf die Weise analog ist, dass die Schwefelsäure darin mit Formyloxyd gepaart ist.

Als diese Säure mit kohlensaurem Silberoxyd gesättigt und die Lösung dann im luftleeren Raume verdunstet wurde, so wurden zuerst einige Krystalle von formyloxyd-schwefelsaurem Silberoxyd erhalten, und nach der Herausnahme derselben und weiteren Concentration der Flüssigkeit erstarrte der Syrup zu einer warzenförmigen Krystallmasse, die auf Löschpapier ausgebreitet zu perlmutterglänzenden Blättern zerfiel, deren Krystallform nach De la Provostaye's Messungen beschrieben worden sind. Das Salz zerfliesst in der Luft, schmilzt bei $+100^0$ und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Erhält man es lange Zeit bei $+100^0$, so fängt es an sich auf die Weise zu zersetzen, dass Aether daraus weggeht, ohne dass es sich schwärzt, und dabei fängt es an zu erstarren. Bei der trocknen Destillation bläht es sich auf und gibt brennbare Gase. In offener Luft bleibt Silber zurück. Es schwärzt sich allmälig im Lichte. Es löst sich in wasserfreiem Alkohol auf und setzt sich aus der in der Wärme gesättigten Lösung beim Erkalten in weissen, perlmutterglänzenden Schuppen ab. Die Verbrennungs-Analyse legte dar, dass es aus $\dot{A}g\dddot{S}C^2H^2O + \dot{A}e\dddot{S}C^2H^2O$ zusammengesetzt ist. Melsens glaubt, dass dieses Salz darlege, dass die von mir schon im Jahresb. 1844, S. 321, geäusserte Ansicht über die Formyloxydschwefelsäure nicht richtig sein

könne, und stellt im Zusammenhange damit eine Vergleichung mit anderen Säuren auf, besonders mit der Weinsäure, zufolge welcher die neue Säure der Weinsäure und Komensäure analog sein würde, nach folgenden metaleptischen Formeln:

$$\text{Tartrate} = C^4 \frac{H^4}{C^2 O^2} O^5,\ C^2 O^5,\ 2\dot{R}.$$

$$\text{Komenate} = C^4 \frac{H^4}{C^4 O^2} O^5,\ C^4 O^5,\ 2\dot{R}.$$

$$\text{Sulfacetate} = C^4 \frac{H^4}{S\ O^2} O^5,\ S\ O^5,\ 2\dot{R}.$$

Die Untersuchung ist in Dumas's Laboratorium ausgeführt worden.

Ich übergehe einige Angaben über eine andere gepaarte Schwefelsäure-Verbindung, welche durch Vermischung von Essigsäure mit Nordhäuser Schwefelsäure erhalten wird, unter Entwickelung von Kohlensäure, und welche noch sonderbarere metaleptische Diagramme veranlasst hat, weil Melsens beabsichtigt, sie zum Gegenstande fortgesetzter Untersuchungen zu machen.

Chloroxalsäure oder Chloressigsäure.

Melsens *) hat ferner gezeigt, dass ein chloroxalsaures (chloressigsaures) Salz, wenn man es in Wasser auflöst und die Lösung mit Schwefelsäure und mit metallischem Zink versetzt, sich während der Auflösung des Zinks in essigsaures Salz verwandelt, so dass die mit Zink gesättigte Lösung Chlorzink, essigsaures Zinkoxyd und schwefelsaures Zinkoxyd enthält. Ich erinnere hier an den S. 90 angeführten Versuch von Kolbe.

Weinsäure u. Traubensäure.

Werther **) hat verschiedene weinsaure und

*) Ann. de Ch. et de Phys. X, 233.

**) Journ. f. pract. Chem. XXXII, 385.

traubensaure Salze untersucht. Bekanntlich lassen sich mehrere Basen aus ihrer Verbindung mit Weinsäure oder Traubensäure nicht durch Alkalien ausfällen. Die alkalischen Erden, Silberoxyd und die Oxyde des Quecksilbers gehören zu den wenigen, welche sich nicht in der Verbindung mit Weinsäure aufgelöst erhalten, wenn man kaustisches Kali oder Natron hinzusetzt. Werther hatte sich vorgesetzt zu erforschen, welcher Art diese Verbindungen sein könnten, da man sich doch wohl schwerlich vorstellen könnte, dass die schwächere Base nicht aus dem Grunde abgeschieden werde, dass das Alkali nicht im Stande sei, die Säure aus demselben wegzunehmen. Seine Versuche weisen als allgemeines Resultat aus, dass diese Verbindungen von zweifacher Art sind. Die eine besteht aus neutralem weinsauren Alkali, verbunden mit einem basischen Salze von einer anderen Basis, und die andere aus neutralem weinsauren Salz mit dem Hydrat der hinzugekommenen Basis. Die erstere wird gebildet, wenn man weinsaure Erden oder Metalloxyde in kaustischem Alkali auflöst, und die letztere, wenn man kohlensaures Alkali in der Wärme mit dem weinsauren Salze der anderen Base behandelt, so lange sich noch Kohlensäuregas entwickelt. Dies zu beweisen wählte er weinsaures und traubensaures Kupferoxyd.

Weinsaures Kupferoxyd wird in Gestalt eines hellgrünen Pulvers erhalten, wenn man kohlensaures Kupferoxyd mit einer Lösung von Weinsäure behandelt, bis die Säure fast gesättigt worden ist, oder wenn man eine Lösung von weinsaurem Kali in eine Lösung von schwefelsaurem

Kupferoxyd tropft. Aus dem Niederschlage lässt sich aller Alkaligehalt auswaschen, wodurch die Farbe reiner grün wird. Der pulverförmige Niederschlag zeigt sich unter einem Mikroskope aus tafelförmigen Krystallen bestehend. Das Salz besteht aus $\dot{C}u\ddot{T}r + 3\dot{H}$, und der Wassergehalt darin beträgt 20,282 Procent. Es löst sich in 310 Th. siedendem und in 1715 Th. kalten Wassers.

Dieses Salz löst sich in kaustischem Natron mit blauer Farbe auf, aber man versucht vergebens, aus der Lösung die neue Verbindung zu krystallisiren. Bei der Concentrirung wirkt die Säure auf das Kupferoxyd ein, wodurch sich Kupferoxydul niederschlägt, indem die Flüssigkeit zähe und dick wird, und sich dann sehr schwierig wieder in Wasser auflöst. Dagegen schlägt Alkohol aus der Lösung in Natron die Doppelverbindung in Gestalt eines voluminösen hellblauen Pulvers nieder, welches in Wasser leicht löslich ist. Dieser Niederschlag wurde aber nicht immer von gleicher Zusammensetzung erhalten, vermuthlich weil er mit zwei Verbindungen, welche ungleich viel Oxyd enthalten, in ungleichen Verhältnissen vermischt war. Erhitzt man eine Lösung von kohlensaurem Natron bis zum gelinden Sieden, und setzt dann weinsaures Kupferoxyd in kleinen Portionen nach einander hinzu, so löst sich dieses unter Entwickelung von Kohlensäuregas auf, und man hat, wenn sich bei einem neuen Zusatz keine Kohlensäure mehr entwickelt, eine intensiv blaue Auflösung, welche vollkommen neutral ist. Hat man eine hinreichend verdünnte Lösung gehabt, und hat man sie nicht gar zu heftig sieden lassen, so hat sich dabei nur wenig Kupferoxydul gebildet

und nur wenig Weinsäure ist zersetzt worden. Ist das Alkali nur halb gesättigt, so schlägt sich ein hellblaues flockiges Pulver nieder, welches, wenn man es herausnimmt, sich in reinem Wasser auflöst und durch Alkohol daraus gefällt werden kann. Wird die Lösung, nachdem sie concentrirter geworden ist, mit weinsaurem Kupferoxyd digerirt, so wird die Weinsäure zerstört und Kupferoxydul gebildet. Ist die blaue Lösung richtig bereitet und filtrirt worden, so lässt sie sich im Wasserbade verdunsten, und man erhält daraus warzenförmige blaue Krystalle, die aus mikroskopischen Tafeln zusammengesetzt sind, welche ihre schmalen glänzenden Seiten aufwärts richten. Am besten erhält man sie, wenn die Verdunstung im Wasserbade geschieht, bis man sieht, dass sich Oxydulflitter auf der Oberfläche zeigen, und wenn die Verdunstung dann, nachdem diese Flitter entfernt worden sind, im luftleeren Raume oder in einem Exsiccator fortgesetzt wird. Durch Wiederauflösen und Verdunsten im Exsiccator erhält man diese Krystalle rein. Sie sind schön blau, schwerlöslich in kaltem und leicht löslich in warmem Wasser. Das Salz ist neutral und wird nicht durch Alkali gefällt, aber nach einem Zusatz davon fängt es in der Wärme bald und in der Kälte langsam an, Oxydul abzusetzen, während die Masse zuletzt schwarz und kohleähnlich wird. Kocht man die Auflösung des Salzes, so wird sie grün, aber beim Erkalten wieder blau, nachdem sie Oxydul abgesetzt hat. Aus der Lösung in Wasser wird dieses Salz durch Alkohol niedergeschlagen, in Gestalt eines amorphen, blauen Pulvers, welches sich in Wasser leichter auflöst als die Krystalle.

Das krystallisirte Salz besteht aus 1 Atom weinsaurem Natron und 1 Atom zweibasischem weinsauren Kupferoxyd und 7 Atomen Wasser $= \dot{Na}\,\ddot{Tr} + (\dot{Cu}\,\ddot{Tr} + 2\dot{Cu}\,\dot{H}$. Dieses Salz wird also aus 2 Atomen kohlensaurem Natron und 3 Atomen weinsaurem Kupferoxyd gebildet, wobei 1 Atom weinsaures Natron in der Mutterlauge frei wird.

Traubensaures Kupferoxyd schlägt sich, durch doppelte Zersetzung gebildet, als ein zeisiggrünes Pulver nieder, und aus einer starken und warmen Lösung von Traubensäure setzt es sich, wenn man sie mit einer warmen Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd vermischt, allmälig in blassgrünen, wohl ausgebildeten Krystallen ab. Zu Wasser und Alkali verhält es sich eben so, wie das weinsaure Salz. Eine gesättigte Auflösung davon setzt, wenn man sie mit Alkohol übergiesst, an den Rändern der Berührungsfläche dunkelblaue, nadelförmige Krystalle ab, während sich auf dem Boden der Flüssigkeit tafelförmige Krystalle ansetzen, die eine hellere blaue Farbe haben. Man kann sie nachher, wenn die Krystalle herausgenommen werden, sehr leicht sowohl durch die Form als auch durch die Farbe unterscheiden. Ungeachtet dieser Verschiedenheit wurden sie doch gleich zusammengesetzt gefunden, nämlich $= \dot{Na}\,\ddot{Uv} + \dot{Cu}\,\dot{H} + 3\dot{H}$. Hier ist also Kupferoxydhydrat direct mit traubensaurem Natron verbunden, ohne die Dazwischenkunft von traubensaurem Kupferoxyd, so dass es also ein Bild von der Natur dieser Salze gibt, aus denen ein Oxyd nicht durch Alkali niedergeschlagen wird, und welche also keineswegs ein Doppelsalz zu enthalten brauchen.

Dieses Salz löst sich schwierig in kaltem Wasser, aber leicht in siedendem, und es verträgt anhaltendes Sieden, ohne dass sich Oxydul bildet. Kommt aber das Alkali im Ueberschuss hinzu, so bildet sich bei anhaltendem Sieden Oxydul, wiewohl in der Kälte, selbst nach längerer Zeit, keine solche Zersetzung stattfindet.

Ein anderes Salz wird erhalten, wenn man eine Lösung von traubensaurem Kupferoxyd in kaustischer Natronlauge, die mit dem Kupfersalze nicht völlig gesättigt worden ist, mit Alkohol übergiesst. Es setzte sich dann daraus in prachtvoll dunkelblauen, regelmässigen Octaedern ab, welche aus $3\dot{N}a\ddot{U}v + \dot{C}u\dot{H}$ zu bestehen schienen.

Traubensaures Kupferoxyd zersetzt kohlensaures Natron auf dieselbe Weise wie das weinsaure Kupferoxyd, aber es gibt damit kein krystallisirendes Salz. Alkohol schlug daraus ein Doppelsalz nieder, welches basisches traubensaures Kupferoxyd enthielt, aber darin war ein 1 Atom Natron auf 5 Atome Kupferoxyd enthalten. Die Zusammensetzung wurde nicht genauer bestimmt.

Weinsäure mit einigen andern Basen.

Weinsaure Thonerde wird, wenn man sie in Wasser aufgelöst hat, nicht durch Alkali gefällt, und weinsaures Alkali löst Thonerdehydrat auf. Wird diese Lösung mit Alkali vermischt, so fällt die Verbindung des Salzes mit der Thonerde nieder, in Gestalt von ölähnlichen Tropfen, die sich zu einer zusammenhängenden Masse ansammeln, welche sich in Wasser auflöst und zu einer gummiähnlichen Masse eintrocknet.

Weinsaures Eisenoxydul fällt, durch doppelte Zersetzung gebildet, als ein blassgrünes Pulver nieder, welches sich leicht in Alkali auflöst, aber

in dieser Auflösung eine besondere Neigung hat, das Oxydul rasch in Oxyd zu verwandeln.

Weinsaures Eisenoxyd wird leicht aus frisch gefälltem und noch feuchtem Oxydhydrat gebildet, aber nach dem Trocknen wird es schwerer löslich, in dem Maasse, wie man es längere Zeit aufbewahrt. Wendet man Wärme an, so entwickelt sich, wie bekannt ist, Kohlensäuregas, während Oxydulsalz in der Lösung gebildet wird. Weinsaures Alkali löst frisch gefälltes Eisenoxydhydrat leicht und ohne Bildung von Kohlensäure und von Oxydul auf, und im Sieden löst sich auch trocknes Eisenoxydhydrat darin auf, ohne dass sich Kohlensäuregas dabei entwickelt. Die Lösung ist weinroth und kann weder durch Alkohol noch durch Verdunsten dahin gebracht werden, dass sie Krystalle gibt. Alkohol schlägt daraus die Verbindung in Gestalt eines dicken Syrups nieder.

Weinsaures Nickeloxyd wird nicht aus einem Nickeloxydsalz mit weinsaurem Kali erhalten, sondern aus Nickeloxydhydrat mit Weinsäure. Sobald die Säure anfängt gesättigt zu werden, schlägt sich das Salz daraus in Gestalt eines zeisiggrünen, krystallinischen Pulvers nieder. Es löst sich sowohl in kaustischem als auch in kohlensaurem Alkali auf, in dem letzteren mit Entwicklung von Kohlensäuregas, aber die Verbindungen, welche auf diese Weise gebildet werden, krystallisiren nicht, sondern sie werden bei ihrer Concentrirung kleisterähnlich. Die Lösung in kaustischem Alkali setzt beim Verdunsten einen grünen gelatinösen Körper ab, welcher in reinem Wasser so schwer auflöslich ist, dass er sich auswaschen lässt. Die darüber stehende Flüssigkeit trocknet nachher zu

einer gummiähnlichen Masse ein. Auch durch Alkohol wird die Verbindung gelatinös niedergeschlagen, wenn man viel davon zusetzt, aber syrupähnlich durch eine geringere Quantität.

Weinsaures Bleioxyd enthält nach Werther's Analyse 2 Atome oder 9,18 Procent Krystallwasser. Der Versuch gab jedoch nicht mehr als 8,3 Procent. Es löst sich in kaustischem Alkali, und Alkohol scheidet aus der Lösung eine zusammenbackende Masse ab, die sich beim Trocknen in ein feines krystallinisches Pulver verwandelt. Wird der Alkohol oben darauf gegossen, so scheidet sich erst nach langer Zeit ein weissgelbes Pulver daraus ab, was aber Kohlensäure enthält.

Weinsaures Zinkoxyd, durch doppelte Zersetzung gebildet, setzt sich aus gehörig verdünnten und kalt vermischten Lösungen in kleinen Krystallen ab. Es löst sich kalt leicht in kaustischem Alkali, und Alkohol scheidet aus der Lösung eine syrupdicke Verbindung ab, welche nicht krystallisirt erhalten werden kann. Das Zinkoxyd hat jedoch eine schwächere Verwandtschaft zu dem weinsauren Salze, indem es sich beim Kochen frei von Weinsäure daraus niederschlägt. Wird weinsaures Zinkoxyd mit kohlensaurem Natron gekocht, so entwickelt sich Kohlensäure, und man erhält kohlensaures Zinkoxyd ungelöst, und zinkfreies weinsaures Natron aufgelöst.

Ich bemerke, dass dieses verschiedene Verhalten von weinsaurem Nickeloxyd und weinsaurem Zinkoxyd zu Natron als ein Mittel versucht zu werden verdient, um diese Metalle quantitativ zu scheiden, was sonst so sehr schwierig ist. — Es

wäre ein Gewinn für die analytische Chemie, wenn dies glückte.

Weinsaures Zinnoxydul löst sich in kaustischem Kali und die entstandene Verbindung scheidet sich weissgelb und schleimig ab, wenn man Alkohol hinzumischt. Sie ist löslich in Wasser, aber sie kann nicht krystallisirt erhalten werden.

Weinsaures Quecksilberoxydul fällt in Gestalt eines weissgrauen, krystallinischen Pulvers nieder, welches beim Erwärmen schwer zu Boden sinkt. Kaustisches Alkali zieht daraus die Weinsäure aus und lässt das Oxydul zurück.

Weinsaures Quecksilberoxyd fällt, durch doppelte Zersetzung gebildet, in Gestalt einer zusammengebackenen Masse nieder, welche durch längeres Sieden pulverförmig wird. Weinsäure scheidet es aus einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd in Gestalt von grösseren Körnern ab. Durch kaustisches Alkali wird es rothschwarz, indem ein Gemenge von Oxyd und von Oxydul zurückbleibt.

Weinsaures Silberoxyd ist ein weisses, krystallinisches, atlasglänzendes Pulver, welches, in kaustischem Ammoniak aufgelöst und gekocht, reducirtes Silber absetzt, worauf die Lösung ein Ammoniumoxydsalz von einer Säure enthält, welche nicht mehr Weinsäure zu sein scheint, weil das Salz viel schwerer in Wasser auflöslich ist, als weinsaures Ammoniumoxyd. Aber diese Säure ist noch nicht genauer untersucht worden.

Weinsaure Ammoniumoxyd-arsenige Säure. Es gelang Werther nicht, Doppelsalze von saurem weinsauren Kali und Natron mit arseniger Säure hervorzubringen, aber dies glückte mit Am-

moniumoxyd, wiewohl sehr schwierig, indem anhaltendes Sieden erforderlich war, und dennoch viel von dem sauren Salze ungesättigt blieb, welches sich dann während der Verdunstung der Lösung zuerst absetzte. Zuletzt gab die concentrirte Lösung grosse, glasglänzende Krystalle von dem Doppelsalze, welche, in die Hand genommen, augenblicklich anfingen zu verwittern. Es bestand aus $\dot{N}H^4\ddot{T}r + \ddot{A}s\ddot{T}r + \dot{H}$.

Traubensaure Doppelsalze mit arseniger Säure.

Dagegen erhielt er mit Traubensäure diese Doppelsalze von der arsenigen Säure sowohl mit Ammoniumoxyd als auch mit Kali und Natron. Aber die Bildung derselben findet schwierig statt. Er erhielt sie am besten indem er eine siedende Lösung von neutralem traubensauren Alkali zuerst mit ein wenig arseniger Säure, dann mit ein wenig Traubensäure und so abwechselnd mit diesen versetzte, bis ein gehörig gebildetes Salz entstanden war, wobei jedoch immer noch ein grosser Ueberschuss von saurem Salz in der Flüssigkeit blieb. (Er versuchte nicht, Traubensäure mit aufgelöstem arsenigsaurem Alkali zu sättigen, was doch die leichteste Methode zu sein scheint.) Beim Verdunsten schoss das saure Salz neben dem Doppelsalze an, aber getrennt, so dass sie für sich erhalten werden konnten.

Das *Kali-Doppelsalz* besteht aus $\dot{K}\ddot{U}v + \ddot{A}s\ddot{U}v + 3\dot{H}$. Es bildet grosse, wohl bestimmbare, perlmutterglänzende Krystalle, welche bald nachher aufangen zu verwittern, bei $+100°$ 4,23 Procent Wasser und den Rest davon zwischen $+155°$ und $+170°$ verlieren. Das Salz verträgt eine Temperatur von $+250°$, ohne sich zu verändern. Bei

+ 255° gehen Wasser und brenzliche Producte weg. Das wasserfreie Salz löst sich in sehr wenig warmem Wasser auf, aber es verträgt nicht die Verdunstung bis zur Krystallisation, sondern es setzt dabei saures Kalisalz ab, so dass arsenige Säure in der Mutterlauge aufgelöst bleibt, welche wohl verdient hätte genauer untersucht zu werden, ob sie jetzt nicht eine Verbindung von dem neutralen Salze mit arseniger Säure enthielt, ähnlich der bereits angeführten Kupferoxyd-Verbindung mit traubensaurem Natron. Das Salz wird bei + 16° von 7,96 Theilen Wasser aufgelöst.

Das *Natron-Doppelsalz* bildet sich viel leichter und man erhält nur wenig saures Salz dabei abgesetzt. Es besteht aus $\dot{N}a\ddot{U}v + \ddot{A}s\ddot{U}v + 5\dot{H}$. Der Wassergehalt betrug 14,889 Procent, wovon 10,65 Procent oder 4 Atome bei + 100° weggehen, und das 5te Atom erst bei + 130°. Es bildet grosse, perlmutterglänzende Krystalle, welche in der Luft nicht verwittern, und sich bei + 19° in 14,6 Theilen Wasser auflösen. Das wasserfreie Salz löst sich mit Entwickelung von Wärme in Wasser auf.

Das *Ammoniumoxyd-Doppelsalz* schiesst in wohlausgebildeten Krystallen an, welche in der Luft verwittern, und welche 1 Atom Krystallwasser enthalten. Bei + 15° löst es sich in 10,62 Theilen Wasser auf, aber beim Verdunsten wird es wie das Kalisalz zersetzt. Ueber + 100° geht Ammoniak mit dem Wasser weg.

Bernsteinsäure.

Doepping*) hat gefunden, dass sich Bernstein, wenn man ihn in kleinen Stücken, welche

*) Ann. d. Chem. und Pharm. XLIX, 350.

die Grösse von Erbsen oder Bohnen haben, mit gewöhnlichem Scheidewasser destillirt, zuerst in eine zähe blasige Masse verwandelt, welche oben auf schwimmt, die sich aber zuletzt in der Säure zu einem klaren Liquidum auflöst. Dieses Liquidum wird bis zur Syrupdicke verdunstet, mit mehr Scheidewasser vermischt, von Neuem bis zum Syrup wieder destillirt, und dies muss mehrere Male wiederholt werden, ehe alle harzige Materie darin zerstört worden ist. Zuletzt verdunstet man das Liquidum bis zu einem steifen Syrup, den man dann ruhig stehen lässt. Nach einigen Wochen hat sich nun dieser Syrup mit Krystallen von Bernsteinsäure angefüllt, von der man durch Einlegen der Masse in einen Trichter, dessen Röhre mit Asbest verstopft ist, den Syrup abtropfen lässt. Dann werden die Krystalle in starker Salpetersäure wieder aufgelöst, damit gekocht, die Säure wieder abdestillirt und die Bernsteinsäure aus Wasser umkrystallisirt. Von 6 Unzen Bernstein erhielt er auf diese Weise 1 Loth reine Säure, allerdings viel mehr, als nach irgend einer anderen Methode daraus erhalten werden kann, aber dessen ungeachtet ist diese Methode doch nicht oeconomisch anwendbar. Dabei entsteht immer die Frage, ob diese Säure Educt ist, oder ob ein Theil davon durch die Einwirkung der Salpetersäure gebildet wurde, gleichwie die Bernsteinsäure durch Salpetersäure aus Margarinsäure gebildet wird.

Ich führte im Jahresberichte 1845, S. 360, an, dass die sogenannte Wermuthsäure keine eigenthümliche Säure ist, und dass sie Zwenger als Bernsteinsäure erkannt hat. Ein ähnliches Schick-

sal hat die Lactucasäure getroffen, indem Köhnke*) gefunden hat, dass auch diese Säure Bernsteinsäure ist. Er zerschnitt zuerst die Lactuca virosa und digerirte sie mit warmem Wasser mehrere Stunden lang und erhitzte sie damit zuletzt bis zum Sieden. Die Flüssigkeit wurde abfiltrirt, der Rückstand ausgepresst, das Liquidum mit Bleiessig ausgefällt, der Niederschlag ausgewaschen und in Wasser durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die abfiltrirte saure Flüssigkeit erstarrte nach dem Verdunsten zu einer steifen Gallerte, aus welcher concentrirter Alkohol die Säure auszog, mit Zurücklassung des gelatinösen Körpers, welcher Braconnot's Apiin (Jahresb. 1845, S. 512) gewesen zu sein scheint. Die Alkohol-Lösung war gefärbt. Sie wurde mit Wasser vermischt, der Alkohol daraus abdestillirt, der Rückstand mit Wasser verdünnt und mit kohlensaurem Ammoniak gesättigt, wodurch der grösste Theil von dem Färbenden und kohlensaurer Kalk daraus abgeschieden wurde. Die gesättigte Lösung setzte nach dem Verdunsten ein saures Ammoniumoxydsalz ab. Die Mutterlauge davon wurde von Neuem mit Bleiessig gefällt und der Niederschlag auf dieselbe Weise behandelt, wodurch noch mehr von dem sauren Salze erhalten wurde. Dieses Salz wurde wieder in Wasser aufgelöst, die Lösung mit Bleiessig gefällt, der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt, worauf die saure Flüssigkeit nach der Concentration und nachherigen freiwilligen Verdunstung im Laufe von 14 Tagen eine krystallisirte Säure und eine syrupähnliche Säure gab.

*) Archiv d. Pharm. XXXIX, 153.

Letztere wies sich bei einer gehörigen Untersuchung hauptsächlich als Aepfelsäure aus, gemengt mit wenig Citronensäure. Die krystallisirte Säure dagegen liess sich unverändert sublimiren, sie wurde weder durch Salpetersäure noch durch Chlor zerstört, und sie zeigte sich in allen Beziehungen als Bernsteinsäure. 100 Pfund frische Lactuca virosa gaben 56 Gran reiner krystallisirter Bernsteinsäure, und 6 Drachmen eingetrockneter Aepfelsäure. L. sativa gab 122 Gran Bernsteinsäure und 11 Drachmen Aepfelsäure. Oxalsäure fand Köhnke nicht.

Er macht auf das von Döpping (Jahresb. 1845, S. 358) beschriebene, pflasterähnliche Bleisalz aufmerksam, welches sich niederschlägt, wenn man ein saures bernsteinsaures Salz warm mit Bleiessig vermischt, als ein gutes Mittel, um Bernsteinsäure in einem Gemenge mit anderen Pflanzensäuren zu erkennen. Ein Gemisch von gleichen Theilen Bernsteinsäure, Weinsäure, Citronensäure, Aepfelsäure und Oxalsäure in 1000 Th. Wasser aufgelöst, setzt, wenn man die Lösung fast mit Ammoniak sättigt und warm mit Bleiessig vermischt und kocht, an den Wänden des Gefässes eine körnige, pflasterähnliche Masse ab, aus welcher sich das übrige Bleisalz leicht auswaschen lässt.

Bernsteinsaure Salze.

Fehling*) hat eine sehr verdienstvolle Arbeit über die Verbindungen der Bernsteinsäure mitgetheilt, zum Theil in derselben Richtung, wie die von Döpping im vorigen Jahresberichte, S. 352 angeführte. Fehling's Arbeit enthält,

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. XLIX. 125.

ausser dass sie in den meisten Fällen die von Döpping bestätigt, Verbindungen, welche der letztere nicht untersucht hat, so wie er auch zuweilen andere Wassergehalte gefunden hat, nicht dass deswegen Döpping's Angaben unrichtig wären, sondern weil von Temperatur und Concentration abhängende Umstände ungleiche Wassergehalte hervorbringen, welche zu erhalten nicht immer in der Gewalt des Untersuchenden liegt, wie sehr er es auch wünscht. Ich werde daher aus Fehling's Arbeit nur das anführen, was Döpping's Arbeit ergänzt, und das ist sehr viel.

Das *Kalisalz*. Fehling fand, dass beim Verdunsten des bernsteinsauren Kalis ein Salz in rhombischen Tafeln anschiesst, die nicht feucht in der Luft werden, und welche sich leicht in Wasser und einem etwas wasserhaltigen Alkohol auflösen. Dieses Salz ist $= 2\dot{K}\ddot{S}c + \dot{H}$. Der Wassergehalt $= 4{,}4$ Procent. Aus der Mutterlauge schiesst das von Döpping untersuchte Salz mit 2 Atomen Wasser auf 1 Atom Salz an. Auch das zweifach-bernsteinsaure Kali hat er ohne Krystallwasser angeschossen erhalten $= \dot{K}\ddot{S}c + \dot{H}\ddot{S}c$, in welches das wasserhaltige durch Verwitterung in der Luft übergeht. Wird dieses Salz in Wasser aufgelöst, welches 2 Atome freie Bernsteinsäure aufgelöst enthält und die Lösung verdunstet, so erhält man *vierfach*-bernsteinsaures Kali beim Erkalten der Flüssigkeit angeschossen $= \dot{K}\ddot{S}c + 3\dot{H}\ddot{S}c + 2\dot{H}$. Bei $+ 100^0$ verliert es 3 Atome Wasser, wodurch es sich in $(\dot{K}\ddot{S}c + \dot{H}\ddot{S}c) + \dot{H}\ddot{S}c^2$ verwandelt. Dieses Salz kann auch di-

förmige Krystalle, welche, nachdem ihre Bildung angefangen hatte, im Laufe einiger Tage so zunahmen, dass sich das Ganze in eine strahlige Masse verwandelte, worin sich die Form der Krystalle nicht unterscheiden liess. Das Salz löst sich langsam in Wasser, ist sehr hart und verändert nicht sein Aussehen in der Luft. Es enthielt 40,25 Proc. Krystallwasser. Fehling betrachtet es daher als aus $2\dot{Mg}\ddot{S}c + 11\dot{H}$ zusammengesetzt, welches nach der Rechnung 41,15 Procent Wasser enthält. Ein solcher Wassergehalt ist sehr ungewöhnlich; aber da es nicht mehr unwahrscheinlich ist, dass zwei Salze von ungleichem Wassergehalte zusammenkrystallisiren können, in einer Art chemischen Verbindung, als zwei Salze auf einem ungleichen Sättigungsgrade mit Basen, so besteht dieses Salz aus 1 Atom von dem vorhergehenden Salze mit 1 Atom von dem nächstfolgenden.

Dieses wird durch Sättigung der Bernsteinsäure mit Magnesia alba erhalten, indem man dann die Lösung verdunstet, bis sie beim Erkalten Krystalle gibt. Es enthält 38,2 Procent Krystallwasser, welches 5 Atome ausmacht. Dieses Salz verwittert nicht in der Luft. Von diesen 5 Atomen Wasser gehen 4 bei $+100^{0}$ weg, so dass $\dot{Mg}\ddot{S}c + \dot{H}$ zurückbleibt. Das letzte Atom geht erst zwischen $+100^{0}$ und $+200^{0}$ weg.

Das *Chromoxydsalz*. Den Niederschlag aus blauem Chromchlorid mit bernsteinsaurem Natron, welchen Berlin angeführt hat, konnte Fehling nicht erhalten, weil es nicht glückte blaues Chromchlorid zu erhalten, und er konnte die Verbin-

dung mit dem grünen Chromoxyd nicht hervorbringen. Ich habe in dem jetzt herausgekommenen 3. Theile der 5ten Auflage meines Lehrbuchs der Chemie gezeigt, dass kohlensaures Chromoxyd in der violetten Modification von Bernsteinsäure mit blauer Farbe aufgelöst wird, und dass die Lösung beim gelinden Verdunsten ein blaugraues Salz gibt.

Das *Bleioxydsalz*. Fehling fand, dass wenn das von Döpping beschriebene pflasterähnliche basische Salz mit der Lösung gekocht wird, in welcher es sich gebildet hat, es sich einem guten Theil nach wiederaufzulösen scheint, und dass, wenn diese Lösung nachher einige Monate lang, gehörig gegen den Zutritt von Kohlensäure geschützt, aufbewahrt wird, einige Linien lange Nadeln daraus anschiessen, welche aus $\dot{Pb}^5\ddot{S}c^2 + 2\dot{H} = 2\dot{Pb}\ddot{S}c + \dot{Pb} + 2\dot{H}$ bestehen. Die Analyse gab jedoch kein recht befriedigendes Resultat. Zuweilen wurde dieselbe Verbindung in kleinen Krystallen wasserfrei erhalten.

Aber ungeachtet dieses Salz nun nach der angegebenen Formel wasserfrei ist. so gab es doch beim Erhitzen bis zu $+ 100^0$ ein Atomgewicht Wasser, worauf der Rückstand dann $= 3\dot{Pb} + C^8H^6O^5$ sein muss.

Fehling hat sich viele Mühe gegeben mit Analysen dieses so veränderten Salzes (dessen Existenz von Döpping geläugnet wird), weil es die Basis für seine Theorie von der Zusammensetzungsart der Bernsteinsäure ist. Er erkennt jedoch selbst an, dass er bei diesen Analysen, ungeachtet der Bleioxydgehalt wohl mit der For-

mel übereinstimmt, doch niemals den Kohlenstoffgehalt richtig damit übereinstimmend bekommen habe, und dass, wenn dieses Salz in Wasser durch Schwefelwasserstoff zersetzt wurde, es immer gewöhnliche Bernsteinsäure gab, welche er ausserdem durch eine Sauerstoffgas-Verbrennungs-Analyse bestätigte.

Besser mit Fehling's theoretischer Ansicht übereinstimmend schien ihm folgendes überbasisches Bleisalz zu sein. Er vermischte eine Lösung von bernsteinsaurem Ammoniumoxyd mit Ammoniak und setzte Bleiessig hinzu; der entstandene Niederschlag wurde wohl ausgewaschen und bei + 200° getrocknet, wobei er seine Farbe nicht veränderte. 2,367 Grammen von diesem Salze gaben 0,598 Grm. Kohlensäure und 0,111 Grm. Wasser, und 0,638 Grm. davon gaben 0,54467 Grm. Bleioxyd. Nach corrigirten Atomgewichten berechnet gibt dies:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	6,898	8	7,408
Wasserstoff	0,520	6	0,462
Sauerstoff	7,210	5	6,164
Bleioxyd	85,372	5	85,966
	100,000		100,000

Hier unterscheidet sich das analytische Resultat von dem berechneten um 0,51 Procent im Kohlenstoffgehalt, und um 0,594 Procent im Bleioxydgehalte. Es ist für die Kenntniss des Körpers $C^8H^6O^5$ von grosser Wichtigkeit, dass dieses Verhältniss ins Reine gebracht werde. Wahrscheinlich wird, wenn sich die Angabe constatiren sollte, es glücken, die neue Säure mit wasserfreiem Al-

kohol und wenig Salzsäure auszuziehen, ohne Bernsteinsäure wiederzubilden.

Einige interessante Untersuchungen über die Verbindungen der Bernsteinsäure mit Aethyloxyd und mit Methyloxyd werde ich an ihrem Orte anführen, zumal mir durch diese die Existenz der Säure = $C^8H^6O^5$ dargelegt zu sein scheint.

Fehling hat darauf das Succinamid und Bisuccinamid untersucht und durch deren Analyse dieselben Resultate bekommen, welche vor ihm erhalten worden waren. Das Succinamid = $NH^2 + C^4H^4O^2$ erhielt er durch Vermischung von bernsteinsaurem Aethyloxyd mit flüssigem kaustischem Ammoniak, welche er einige Tage lang häufig umschüttelte und dann so lange auf einander einwirken liess, als er eine Vermehrung des weissen Niederschlags von Succinamid bemerkte. Dann wurde dieser Niederschlag herausgenommen, durch Waschen mit Alkohol von rückständigem Aether befreit, und in siedendem Wasser aufgelöst, woraus er beim Erkalten in Nadeln anschoss. Bei $+100^0$ löst er sich in 8,9 Theilen Wasser, aber bei $+15^0$ bedarf er dazu 220 Th. Wasser. Er ist fast ganz unlöslich in wasserfreiem Alkohol, aber er wird darin in dem Maasse auflöslicher, als man den Wassergehalt desselben vergrössert. Er ist unlöslich in Aether. Beim raschen Erhitzen bis zu $+300^0$ schmilzt er und nimmt dabei einen Stich ins Braune an. Sofort erkaltet und in siedendem Wasser aufgelöst, bekommt man das Succinamid wieder. Wird er aber längere Zeit in einer Temperatur von $+200^0$ erhalten, so zersetzt er sich, indem er Ammoniak abgibt, und darauf sublimirt sich Bisuccina-

mid, mit Zurücklassung von Kohle. Das Sublimat reagirt sauer, aber es wird durch Krystallisirung aus Wasser rein erhalten.

Das Bisuccinamid bereitet Fehling nach einer sehr leichten Methode. Er verdunstet bernsteinsaures Ammoniak bis zur Trockne und sublimirt das Salz. Dabei gehen Ammoniak und Wasser weg, während ein Sublimat erhalten wird, welches man in Wasser auflöst und krystallisirt. Diese Krystalle geben in sehr gelinder Hitze, welche selbst noch nicht $+ 100^0$ erreicht hat, Wasser ab und verlieren dabei 15,942 Proc. an Gewicht. Was dabei zurückbleibt ist das Bisuccinamid. Fehling hält die Krystalle für eine Verbindung desselben mit 2 Atomen Krystallwasser, aber es ist auch möglich, dass sie $NH^5\ddot{S}c^2$ sein können. Nur aus den Proportionen kann natürlicher Weise nichts beurtheilt werden, weil sie in beiden Fällen dieselben sind.

Für das Bisuccinamid nimmt Fehling die Formel $NH^2 + C^8H^6O^4$ an, d. h. die Verbindung von 1 Atom Amid mit 1 Atom von dem Oxyd der Säure, welches den Paarling der Schwefelsäure in der von Fehling entdeckten Succinschwefelsäure ausmacht, was allerdings, wenigstens für gegenwärtig die wahrscheinlichste Ansicht von der Zusammensetzung dieses Körpers zu sein scheint. Da er, gleichwie die Oxaminsäure, als eine Verbindung von Bernsteinsäure mit einem Amid ($NH^2C^4H^2O + C^4H^4O^5$) betrachtet werden konnte, so versuchte Fehling ihn mit schwächeren Basen zu sättigen (die metamorphosirende Wirkung der stärkeren ist bekannt), aber er konnte durch Vermischung seiner Auflösung mit Metall-

salzlösungen keine schwerlösliche Verbindungen hervorbringen. Dagegen fand er, dass er Bleioxyd durch Digestion auflöst, was durch kurzes Sieden beschleunigt wird, ohne dass sich dabei Ammoniak entwickelt, was aber geschah, wenn die Lösung in der Wärme verdunstet wurde. Beim Verdunsten unter der Luftpumpe trocknete die Lösung zu einer zähen Masse ein, welche sehr langsam völlig trocken wurde, die aber dann bei + 100° zu einem klaren Liquidum schmolz. In der Luft zog sie sehr rasch Feuchtigkeit an. Sie löste sich leicht in Wasser, und Alkohol schied sie daraus wieder ab, in Gestalt einer zähen klaren Masse. Diese Masse wurde zusammengesetzt gefunden aus (die Zahlen sind nach den älteren Atomgewichten berechnet):

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	18,57	24	18,85
Wasserstoff	2,55	36	2,32
Sauerstoff	15,91	15	15,56
Stickstoff	5,23	6	5,50
Bleioxyd	57,74	4	57,77,

was 3 Atome Bisuccinamid, 4 Atome Bleioxyd und 3 Atome Wasser gibt. Da dieses Wasser nur theoretisch angenommen worden ist, und nicht als solches daraus abgeschieden wurde, so kann es sich auch in der Verbindung als Wasserstoff und Sauerstoff befinden, und merkwürdig ist, dass je einem Atom Bisuccinamid 1 Atom Wasser entspricht, wodurch das erstere, wenn darin das Wasser als Wasserstoff und Sauerstoff eintritt, in eine Säure verwandelt wird, die der Oxalsäure ganz ähnlich ist. Sie besteht dann nämlich aus

zersetzt wird, ausgetrieben werden kann, weil die Säure dreibasisch ist, und es sich also als eine von den drei Basen darin befindet. Was wir als 2 Atome $\dot{K}C^4H^4O^3$ betrachtet haben, ist nach Fehling's Theorie 1 Atom neutrales bernsteinsaures Kali, zusammengesetzt aus $\left.\begin{matrix}2\dot{K}\\ \dot{H}\end{matrix}\right\}C^8H^6O^5$. Da die Grundlage für diese Theorie, die angeführten basischen Bleisalze, auch Fehling noch wankend zu sein schien, so hat er auch in der Formel, welche er für das Bisuccinamid gegeben hat, eine Stütze dafür gesucht. Wird aber diese Formel neben die des Succinamids gestellt, so beweist sie für die Natur der Bernsteinsäure durchaus nichts, während dagegen das Succinamid mit der gewöhnlichen Ansicht in völliger Harmonie steht. Diese ganze Theorie ist also nichts anderes, als eine Vorstellung, ohne annehmbaren Grund in den Thatsachen.

Aepfelsäure.

Ilisch*) hat den Saft der Kartoffeln untersucht und gefunden, dass die freie Säure darin Aepfelsäure ist, von deren Natur er sich durch die Analyse einiger ihrer Salze und durch die Verbrennungs-Analyse Ueberzeugung verschaffte.

Aepfelsaures Bleioxyd.

Rieckher**) hat versucht, ein basisches Bleisalz, durch wechselseitige Fällung von saurem äpfelsauren Ammoniumoxyd und dreifach-basischem essigsauren Bleioxyd, hervorzubringen. Der Niederschlag wurde nicht krystallinisch, aber er war neutrales äpfelsaures Bleioxyd mit 3 Atomen Krystallwasser. Er fand, dass dieses Salz, nach-

*) Ann. d. Chem. und Pharm. LI, 246.

**) Archiv d. Pharm. XXXIX. 23.

dem es bei + 100° geschmolzen war und sein Krystallwasser verloren hatte, in einer darauf bis zu + 200° erhöhten Temperatur noch 1 Atom Wasser verlor, wodurch es sich dann in fumarsaures Bleioxyd verwandelt hatte, dessen Zusammensetzung durch eine Verbrennungs-Analyse bestimmt wurde. Er fand ferner, dass sich äpfelsaures Kali durch Zusammenschmelzen mit Kalihydrat in essigsaures und in oxalsaures Kali umsetzt. Von 3 Atomen Aepfelsäure entstehen 2 Atome Oxalsäure und 2 Atome Essigsäure.

Fumarsäure.

Es ist aus Pelouze's Versuchen bekannt, dass die Aepfelsäure durch trockne Destillation zersetzt wird, wobei sie zuerst Wasser und nachher Maleinsäure gibt, und zuletzt, wenn die Temperatur nicht über + 200° steigt, Fumarsäure zurückbleibt, welche beim Erkalten erstarrt. Diese beiden Säuren sind unter sich und mit der Aconitsäure isomerisch, und sie bestehen aus $\dot{H} + C^4H^2O^3$. Sie sind wenig studirt gewesen, aber jetzt in Liebig's Laboratorium untersucht worden. Wir wollen die Fumarsäure mit $\ddot{F}u$ und die Maleinsäure mit $\ddot{M}l$ bezeichnen.

Rieckher*) hat die Fumarsäure studirt. Dieselbe besitzt bestimmte und leicht erkennbare Unterscheidungs-Merkmahle von der Maleinsäure. Die letztere ist leicht löslich in Wasser und schmilzt bei + 130°, worauf sie sich bei + 160° sublimirt. Die Fumarsäure bedarf zu ihrer Auflösung 200 Theile kaltes Wasser, aber sie löst sich leichter in Alkohol und in Aether. Sie

*) Ann. der Chem. und Pharm. XLIX, 31.

schmilzt schwierig und verflüchtigt sich noch nicht bei + 200°, bei stärkerer Erhitzung verflüchtigt sie sich, aber umgesetzt in Maleinsäure. Sie verträgt die Behandlung mit Salpetersäure, ohne sich höher zu oxydiren. Durch concentrirte Schwefelsäure verändert sie sich in der Kälte nicht, aber beim Erwärmen damit entwickelt sich schweflige Säure. Sie kann unverändert mit Platinchlorid gekocht werden, so wie auch mit zweifach-chromsaurem Kali und mit Bleisuperoxyd.

Das *Kalisalz* krystallisirt schwierig und wächst gern an den Rändern der Flüssigkeit aufwärts. Auf dem Boden der Flüssigkeit bekommt man dabei viele kleine gestreifte Prismen, welche 2 Atome oder 16 Procent Krystallwasser enthalten, was bei + 100° daraus weggeht. Das Salz ist leichtlöslich in Wasser und wenig in Spiritus, so dass es durch Alkohol aus Wasser niedergeschlagen wird, in Gestalt eines dicken Syrups, welcher nach 12 bis 24 Stunden zu einem krystallinischen Pulver mit demselben Wassergehalt erstarrt.

Wenn sich das neutrale Salz in seiner Lösung mit noch 1 Atom Fumarsäure vereinigt, so erhält man durch Verdunstung ein *saures Salz* in wohl ausgebildeten Krystallen angeschossen, welche = $\dot{K}\ddot{F}u + \dot{H}\ddot{F}u$ sind, ohne Krystallwasser. Aus einer concentrirten Lösung des neutralen Salzes kann es in Gestalt eines krystallinischen Pulvers oder in feinen Nadeln ausgefällt werden. Es ist in Wasser viel schwerer löslich als das neutrale Salz.

Das *Natronsalz* krystallisirt in Nadeln oder in

Prismen und enthält 3 Atome Krystallwasser. Aus seiner Lösung in Wasser wird es durch Alkohol niedergeschlagen, in Gestalt eines krystallinischen Pulvers. Das *saure Salz* schiesst in warzenförmigen Krystallen von zusammengefügten Blättern an. Es löst sich in schwachem Spiritus, aber es wird daraus durch Alkohol niedergeschlagen. Bei + 200° fängt es an die Säure zu verlieren, so dass sich diese davon einem grossen Theil nach absublimiren lässt. Daraus schliesst Rieckher, aber wohl nicht mit vollem Grunde, dass das Salz eine blosse Zusammenkrystallisirung von Säure und neutralem Salze gewesen sei.

Das *Ammoniumoxydsalz* wurde nur sauer erhalten, in grossen wohl ausgebildeten Krystallen, welche dem Quadratoctaëder oder dem geraden quadratischen Prisma angehören. Es enthält, gleichwie das Kalisalz, kein Krystallwasser. Es löst sich sowohl in Wasser als auch in Spiritus.

Die fumarsauren Alkalien scheinen nicht mit einander Doppelsalze zu bilden.

Das *Barytsalz* ist sehr schwer löslich, aber es fällt doch nicht gleich nieder. Streicht man jedoch die Innenseite des Gefässes mit einem Glasstabe stellenweise, so setzt es sich an den gestrichenen Stellen in krystallinischen Körnern an, welche mehrere Stunden lang fortfahren sich zu vermehren. Aus siedend vermischten concentrirten Lösungen scheidet es sich als ein Pulver ab. Es enthält kein Wasser. Ein saures Barytsalz scheint nicht zu existiren.

Das *Strontiansalz* verhält sich wie das Barytsalz, aber es setzt sich rascher ab. Es enthält 3

Atome oder 21,08 Procent Wasser, welches erst bei + 200° völlig daraus weggeht.

Das *Kalksalz* kömmt natürlich gebildet in der Fumaria officinalis vor, von der die Säure ihren Namen erhalten hat. Es wird durch Auflösen der Säure in einer Lösung von essigsaurer Kalkerde und nachherige Verdunstung erhalten, wobei es sich in kleinen harten, sehr glänzenden Krystallen absetzt, die sich schwer in Wasser lösen und unlöslich in Spiritus sind. Es enthält 3 Atome oder 25,77 Procent Wasser.

Das *Talkerdesalz* schiesst nicht an, sondern bleibt als eine syrupdicke Masse zurück, die dem Tartarus boraxatus ähnlich aussieht. Wird die Säure mit essigsaurer Talkerde vermischt, verdunstet, der Rückstand so lange im Wasserbade gelassen, als noch Essigsäure davon weggeht, und dann mit Alkohol behandelt, so erhält man das Salz in Gestalt eines weissen Pulvers, welches 4 Atome oder 34 Procent Wasser enthält, wovon die Hälfte bei + 100° und die andere Hälfte unter + 200° weggeht. Es ist leicht löslich in Wasser.

Das *Manganoxydulsalz* schlägt sich nieder, wenn man Fumarsäure in einer Lösung von essigsaurem Manganoxydul auflöst, in Gestalt eines gelbweissen Pulvers, welches sich schwer in Wasser auflöst und unlöslich in Alkohol ist. Es enthält 3 Atome oder 24,11 Procent Wasser, welches bei + 100° weggeht.

Das *Eisenoxydulsalz* wurde nicht untersucht. Das Eisenoxydsalz wird nicht direct aus Fumarsäure und Eisenoxydhydrat erhalten. Aber aus neutralem Eisenchlorid schlägt neutrales fumar-

saures Kali ein zimmetbraunes, voluminöses, basisches Salz nieder, welches 2 Atome Säure auf 1 Atom Eisenoxyd enthält. Die Zusammensetzung bleibt sich gleich, ob der Niederschlag kalt oder warm gebildet wird.

Das *Kobaltoxydsalz*, bereitet aus essigsaurem Kobaltoxyd auf ähnliche Weise, wie das Talkerdesalz, wird in Gestalt eines rosenrothen Pulvers erhalten, welches 3 Atome oder 23,72 Procent Wasser enthält. Es ist leicht löslich in Wasser und trocknet zu einem Gummi ein.

Das *Nickeloxydsalz* wird auf ähnliche Weise in Gestalt eines hellgrünen Pulvers erhalten, welches 4 Atome oder 29,3 Procent Wasser enthält, wovon 3 bei $+100^0$ und das 4te unter $+200^0$ weggeht. Es ist leichtlöslich in Wasser und in schwachem Spiritus.

Das *Zinkoxydsalz*, auf ähnliche Weise bereitet und in gelinder Wärme verdunstet, krystallisirt in 4seitigen, in der Luft unveränderlichen Prismen, welche auf 2 Atome Salz 3 Atome oder 13,1 Procent Wasser enthalten, was bei $+120^0$ daraus weggeht. Bei einer freiwilligen Verdunstung schiesst es mit 4 Atomen oder 28,62 Proc. Wasser an, aber es verwittert dann in der Luft. Es ist leicht auflöslich in Wasser und in Spiritus.

Das *Bleioxydsalz*. Eine Lösung von Fumarsäure fällt es aus essigsaurem Bleioxyd pulverförmig. Werden die Lösungen heiss und sehr verdünnt mit einander vermischt, so setzt es sich in feinen, schimmernden Nadeln ab. Es enthält 2 Atome oder 10,06 Procent Wasser. Wird ein Gemenge von neutralem und von einem basischen essigsauren Bleioxyd mit vielem Wasser verdünnt

und dann mit Fumarsäure versetzt, so bildet sich ein voluminöser Niederschlag, welcher 3 Atome oder 14,34 Procent Wasser enthält. Es löst sich etwas in siedendem, wenig in kaltem Wasser und ist unlöslich in Alkohol. Es wird von Salpetersäure aufgelöst und scheint ein Doppelsalz mit salpetersaurem Bleioxyd zu geben.

Fällt man Bleiessig mit Fumarsäure, oder behandelt man das neutrale Salz mit kaustischem Ammoniak, so erhält man ein basisches Salz = $\dot{P}b^5 \bar{F}u$.

Wird Bleiessig durch saures fumarsaures Kali gefällt, so bekommt man ein anderes basisches Salz, welches einen voluminösen Niederschlag bildet, der aber doch rasch zu Boden sinkt. Es wird bei + 130° wasserfrei und besteht dann aus $3\dot{P}b + 2\bar{F}u$.

Das *Kupferoxydsalz* wird erhalten, wenn man Fumarsäure in gelinder Wärme in einer Lösung von essigsaurem Kupferoxyd auflöst, worauf sich beim Erkalten das Salz als ein blaugrünes, krystallinisches Pulver niederschlägt. Kocht man dagegen die Lösung des Salzes mit Fumarsäure, so löst sich die Säure nicht auf. Das Salz enthält 3 Atome oder 23,23 Procent Wasser, wovon 2 Atome unter + 100° und das 3te unter + 200° weggeht. Bei + 230° fängt das Salz schon an zersetzt zu werden. Aus einer Lösung des Salzes in kaustischem Ammoniak schlägt Alkohol ein fumarsaures Kupferoxyd-Ammoniak nieder, welches feine, blaue, seideglänzende Nadeln bildet.

Das *Quecksilberoxydulsalz*, durch doppelte Zersetzung gebildet, fällt als ein weisses krystal-

linisches Pulver nieder, welches kein Krystallwasser enthält. Die Fumarsäure fällt diese Verbindung in der Kälte aus salpetersaurem Quecksilberoxydul, aber in der Wärme nimmt die Salpetersäure das Quecksilberoxydul wieder auf und scheidet die Fumarsäure ab.

Quecksilberchlorid wird nicht durch Fumarsäure zersetzt, aber wohl durch fumarsaures Alkali, welches darin einen gelbweissen Niederschlag bildet, der sich unter einem Mikroskope als ein Gemenge von einem weissen krystallinischen Pulver und von gelben Nadeln ausweist.

Das Silberoxydsalz fällt durch doppelte Zersetzung nieder. Beim Erhitzen brennt es wie Schiesspulver ab. Es ist wasserfrei.

Mit Chromoxyd, Antimonoxyd und mit Thonerde scheint die Fumarsäure keine Verbindung einzugehen.

Rieckher erklärt zum Schlusse, dass er die Fumarsäure nicht als eine zweibasische Säure betrachten könne, da sie keine saure Salze mit Baryterde, Silberoxyd oder mit den Basen bilde, welche der Magnesium-Reihe angehören.

Maleinsäure.

Die Maleinsäure ist von Büchner *) untersucht worden. Diese Säure wurde vor ihm von Liebig nach einer Analyse des zweifach-maleinsauren Silberoxyds für eine zweibasische erklärt. Büchner lehrt uns hier die Gründe der Liebig'schen Schule dafür, wonach der Hauptcharakter einer zweibasischen Säure darin besteht, dass sie mit Kalk, Baryt und Silberoxyd saure Salze bilden muss. Diesen Charakter besitzt auch die

*) Ann. der Chem. u. Pharm. KLIX, 57.

Schwefelsäure. Inzwischen ist noch nicht die Rede davon gewesen, dass diese Schule die Schwefelsäure als eine zweibasische betrachtet hätte, was aber doch vermuthlich hiernächst geschehen müsste, wenn sie sich consequent bleiben will. Wir wollen jedoch diese willkührliche Ansicht in dem Folgenden bei Seite setzen, und die Resultate nach der gewöhnlichen Ansicht angeben.

Die Maleinsäure wird in grösserer Quantität erhalten, wenn die Destillation rasch und in einer geräumigen Retorte geschieht, die nur zu $\frac{1}{4}$ mit Aepfelsäure gefüllt wird. Sobald der Rückstand in der Retorte anfängt dick, zähe und trübe zu werden, so wird sie vom Feuer genommen. Die Destillation geht dann noch etwas von selbst weiter, und der Rückstand erstarrt zuletzt zu trockner Fumarsäure. Wird dieser Punkt überschritten, so färbt sich die Fumarsäure, während brenzliche Stoffe übergehen. Die Maleinsäure ist in der überdestillirten Flüssigkeit aufgelöst enthalten, woraus sie dann durch Verdunstung krystallisirt erhalten wird, in geschobenen, rhombischen Prismen mit 4seitiger Zuspitzung. Sie effloreseirt gern bei freiwilliger Verdunstung. Ihr Geschmack ist sauer, beissend und hintennach etwas metallisch. Sie ist leichtlöslich in Wasser, Alkohol und in Aether.

Das *Kalisalz* krystallisirt schwierig aus einer syrupdicken Lösung in strahlenförmigen Krystallen, die fast so weich wie Wachs sind. Wird die concentrirte Lösung mit wasserfreiem Alkohol vermischt, so schlägt sich das Salz als ein weisses, krystallinisches zusammen gebackenes Pulver nieder, welches kein Wasser enthält. Das saure Salz

wird erhalten, wenn man das neutrale Salz mit 1 Atomgewicht Maleinsäure vermischt und verdunstet, wobei es sich in Krystallen von weniger deutlicher Form niederschlägt, welche $= \dot{K}\ddot{M}l + \dot{H}\ddot{M}l + \dot{H}$ sind. Das Krystallwasser-Atom lässt sich bei $+100^{0}$ nicht daraus entfernen. Das Salz ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, welcher auch keine Säure daraus auszieht.

Das *Natronsalz* krystallisirt noch schwieriger als das Kalisalz. Es bildet zuletzt einen dicken Syrup, der sich mit feinen Nadeln anfüllt. Um es trocken zu bekommen, muss es mit wasserfreiem Alkohol daraus abgeschieden, und um es von allen Syrup zu befreien, muss es dann lange Zeit mit Alkohol gewaschen werden, so dass es sich nach dem Eintrocknen des Alkohols leicht zu Pulver reiben lässt. Aber in diesem Zustande hat der Alkohol den grössten Theil des Krystallwassers daraus weggenommen, so dass das trockne Pulver auf 2 Atome Salz nur 1 Atom Wasser = 5,279 Procent und nicht einmal diese ganze Quantität mehr enthält, indem der Versuch 4,43 bis 4,5 Procent gab.

Das *saure Salz* ist ziemlich schwer löslich, und es wird daher leicht in Prismen krystallisirt erhalten, welche dem rhombischen System angehören. Es ist $= \dot{Na}\ddot{M}l + \dot{H}\ddot{M}l + 6\dot{H}$. Diese 6 Atome Wasser betragen 34,49 Procent, und gehen bei $+ 100^{0}$ daraus weg. Aus der Lösung des neutralen Salzes kann es sowohl durch Maleinsäure als auch durch Essigsäure in Nadeln niedergeschlagen werden. Es löst sich schwer in Wasser, ist

unauflöslich in Alkohol und wird durch diesen aus der Lösung in Wasser abgeschieden.

Büchner gibt die Existenz eines Doppelsalzes von 1 Atom Kalisalz und 1 Atom Natronsalz an, wenn man diese zusammen in Wasser auflöst und die Lösung bis zur Syrupconsistenz verdunstet, wodurch einige wenige Krystallnadeln in einer gallertartigen Masse erhalten wurden. Diese wurde mit Alkohol gefällt, und er bekam bei der Analyse beide Salze in demselben Verhältnisse, in welchem er sie vermischt hatte, er erhielt dasselbe, in welchem Verhältnisse die beiden Salze auch vermischt worden waren, da beide Salze in Alkohol unlöslich sind. Diese Versuche beweisen also durchaus nichts.

Das *Ammoniumoxydsalz* ist zerfliesslich und fast schwieriger zu bekommen, als das Kalisalz. Aber es kann aus einer concentrirten Lösung durch Alkohol niedergeschlagen werden, wodurch man es trocken bekommt. Das *saure Salz* schiesst in Blättern an, welche kein Krystallwasser enthalten. Es ist sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Es zerfliesst nicht.

Das *Barytsalz* fällt aus einer concentrirten Lösung von essigsaurem Baryt, wenn man sie mit concentrirter Maleinsäure insoweit vermischt, dass nicht der ganze Barytgehalt dadurch gesättigt wird, in krystallinischen Körnern nieder. Ist die Lösung warm, so setzt es sich beim Erkalten in sternförmig gruppirten glänzenden Nadeln ab. Wird die Flüssigkeit siedend verdunstet, so schlägt es sich daraus in milchweissen, fettig anzufühlenden Blättern nieder. Es enthält 2 Atome Kry-

stallwasser, wovon 1 Atom bei + 100° daraus weggeht.

Das *saure Salz* wird erhalten, wenn man Maleinsäure mit dem neutralen Salze sättigt und verdunstet. Nach einer ziemlich starken Concentration setzt es sich in Nadeln ab, welche 5 Atome oder 19,67 Procent Wasser enthalten, was sie bei + 100° verlieren mit Zurücklassung von $\dot{Ba}\ddot{Ml} + \dot{H}\ddot{Ml}$. Das Salz ist leichtlöslich in Wasser und unlöslich in Alkohol.

Das *Strontiansalz* ist sehr leicht löslich und krystallisirt in feinen, seideglänzenden Nadeln, welche 5 Atome Krystallwasser enthalten, wovon sie 4 bei + 100° verlieren.

Das *saure Salz* schiesst leicht in kleinen rechtwinkligen Prismen an, welche 4 Atome Krystallwasser enthalten, die bei + 100° daraus weggehen.

Das *Kalksalz* ist leicht löslich und krystallisirt in feinen Nadeln, welche 1 Atom Wasser enthalten, was nicht bei + 100° daraus weggeht. Es ist unlöslich in Alkohol.

Das *saure Salz* schiesst in rhombischen Prismen an, welche 5 Atome Krystallwasser enthalten, was sich in der Luft darin erhält, aber bei + 100° daraus weggeht. Es ist leichtlöslich in Wasser und unlöslich in Alkohol.

Das *Talkerdesalz* ist zerfliesslich und kann nicht krystallisirt erhalten werden. Mit Alkohol kann es pulverförmig und trocken abgeschieden erhalten werden, und es enthält dann 4 Atome Krystallwasser, von denen 3 bei + 100° weggehen.

Das *saure Salz* schiesst sehr leicht in klaren Prismen an, welche dem rhombischen System angehören. Es enthält 6 Atome Krystallwasser, aber

es gibt bei $+100^0$ 7 Atome oder 34,5 Procent Wasser, indem das mit dem neutralen Salze verbundene Atom Säure wasserfrei wird $= \dot{M}g \bar{M}l^2$. Es ist leicht löslich in Wasser und unlöslich in Alkohol.

Die Salze mit den übrigen Erden, so wie die mit Manganoxydul und Eisenoxydul wurden nicht untersucht.

Das *Eisenoxydsalz* ist löslich in Wasser und bleibt beim Verdunsten als eine braunrothe, butterartige Masse zurück.

Das *Nickeloxydsalz* ist sehr leicht löslich und krystallisirt aus einer concentrirten Lösung als eine blassgrüne Salzkruste, die sich an der Oberfläche bildet und dann allmälig niederfällt. Es löst sich nicht in Alkohol und enthält 1 Atom oder 4,37 Procent Wasser.

Das *Zinkoxydsalz* ist ebenfalls leicht löslich und krystallisirt aus einer sehr concentrirten Lösung beim fortgesetzten Abdunsten als eine Salzkruste an der Oberfläche, die allmälig niedersinkt. Es ist unlöslich in Alkohol, und enthält 2 Atome oder 16,71 Procent Wasser.

Das *Bleioxydsalz* schlägt sich käseähnlich nieder, aber es verwandelt sich bald nachher in feine glänzende Schuppen. Es enthält 3 Atome Krystallwasser, von denen 2 bei $+100^0$ weggehen.

Das *Kupferoxydsalz* wird am besten erhalten, wenn man essigsaures Kupferoxyd mit Maleinsäure vermischt und verdunstet, wobei das Salz in kleinen hellblauen Krystallen anschiesst, welche 1 Atom oder 9,17 Proc. Wasser enthalten, welches bei $+100^0$ daraus weggeht. Das einmal abgesetzte Salz ist fast unlöslich sowohl in Wasser

als auch in verdünnter Essigsäure. Löst man es in kaustischem Ammoniak, so schlägt Alkohol daraus ein dunkelblaues Krystallmehl nieder, welches auf 1 Atom Salz 1 Aequivalent Ammoniak enthält, und ausserdem 2 Atome = 14,5 Proc. Wasser.

Das *Silberoxydsalz* fällt pulverförmig nieder, aber es wird, wenn man es in der Flüssigkeit liegen lässt, krystallinisch. Es ist wasserfrei.

Das saure Salz wird erhalten, wenn man Lösungen von salpetersaurem Silberoxyd und Maleinsäure von einer gewissen Verdünnung vermischt und stehen lässt, wo sich dann feine, weisse, glänzende Nadeln daraus absetzen, die aus $\dot{A}g\ddot{M}l + \dot{H}\ddot{M}l$ bestehen, ohne Krystallwasser.

Zuckersäure.

Die von Scheele für Aepfelsäure gehaltene Säure, welche aus Zucker durch Salpetersäure, ausser Aepfelsäure, erhalten wird, wurde von Hess (Jahresb. 1839, S. 277) rein dargestellt und analysirt. Er fand sie aus $C^6H^8O^7$ zusammengesetzt, und er nannte sie Zuckersäure. In dem darauf folgenden Jahre wurde sie in dem Laboratorium zu Giessen von Thaulow (Jahresb. 1840, S. 402) untersucht, welcher sie, nach der Anleitung von Liebig, für eine 5basische Säure erklärte, bestehend in wasserhaltigem Zustande aus $C^{12}H^{10}O^{11} + 5\dot{H}$, woraus durch Basen nur 2 Atome Wasser ausgetrieben würden, aber die übrigen 3 erst dann, wenn man sie mit einem grossen Ueberschuss von basischem essigsauren Bleioxyd kocht, wodurch alle 5 Atome Wasser durch 5 Atome Bleioxyd ersetzt würden.

Gegen dieses Resultat protestirte Hess (Jah-

resb. 1841, S. 297), indem er zeigte, dass aus dem Thaulowschen Bleisalze durch Schwefelwasserstoff, ausser Zuckersäure, eine andere Säure abgeschieden wird, und dass diese Säuren durch ihre Zinksalze unterschieden werden können. Dabei ist es nachher geblieben, bis Heintz*) unter H. Rose's Leitung in dem verflossenen Jahre die Zuckersäure und ihre Verbindungen einer neuen Untersuchung unterwarf.

Heintz fand, dass die Zuckersäure am besten auf folgende Weise erhalten wird: Man löst 1 Pfund Zucker in 3 Pfund Salpetersäure von 1,25 bis 1,30 specif. Gewicht auf, und erhitzt die Lösung in einer Porcellanschale, bis sich die ersten Blasen von salpetriger Säure entwickeln. Man nimmt dann die Schale vom Feuer. und lässt sie auf $+ 50^0$ erkalten, in welcher Temperatur sie nun durch eine untergesetzte Spirituslampe erhalten wird, deren Docht und Flamme man so regulirt, dass die Flüssigkeit gerade $+ 50^0$ behält. Die Flüssigkeit wird häufig umgerührt und die Digestion so lange fortgesetzt, bis die von salpetriger Säure herrührende grüne Farbe derselben verschwunden ist. Dann wird die Flüssigkeit mit ihrem gleichen Volum Wassers verdünnt, mit Kali gesättigt und mit Essigsäure versetzt, bis sie nach dieser Säure riecht, worauf sich dann im Laufe einiger Tage saures zuckersaures Kali daraus absetzt, dessen Abscheidung aber mehrere Wochen lang fortdauern kann. Das Salz ist gefärbt; man lässt es auf Löschpapier abtropfen, löst es in siedendem Wasser und lässt es beim

*) Poggend. Ann. LXI, 315.

Erhalten daraus wieder anschiessen, was so oft wiederholt werden muss, bis man es völlig rein und weiss erhalten hat.

Nach diesem Operations-Verfahren erhält man oft nur eine Spur von Oxalsäure *) in der Flüssigkeit, und bis zu 6 Procent vom Gewicht des angewandten Zuckers von dem sauren Salze, während von diesem durch Behandlung in stärkerer Wärme kaum ½ Procent erhalten wird.

Das saure Salz wird mit Alkali gesättigt und man pflegt dann die Säure daraus mit einem Bleisalze niederzuschlagen. Aber dieser Niederschlag ist gewöhnlich ein Doppelsalz, so dass es sehr schwierig wird, daraus die Säure rein darzustellen. Auch die Ausfällung der Säure daraus durch Chlorbarium gibt kein gutes Resultat, weil es sehr schwierig oder fast unmöglich ist, einen Ueberschuss an Schwefelsäure oder an zuckersaurem Baryt zu vermeiden.

Heintz zieht es daher vor, die Säure daraus mit einem neutralen Cadmiumsalze abzuscheiden, den Niederschlag auszuwaschen und in Wasser durch Schwefelwasserstoff zu zersetzen, wodurch die Säure frei von aller basischen Einmengung erhalten wird, so dass die Säure beim Glü-

*) Scholvin (Archiv d. Pharmac. XXXIV, 39) gibt an, dass, wenn man zur Bereitung der Zuckersäure eine Lösung von 1 Theil Rohrzucker in 6 Th. Salpetersäure von 1,25 specif. Gewicht anwendet, und von Zeit zu Zeit ein wenig Alkohol hinzufügt, auch bei stärkerer Erhitzung keine Oxalsäure erhalten wird, und dass, wenn sich diese Säure vor dem Zusatz des Alkohols gebildet haben sollte, sie hierdurch wieder verschwindet. Anstatt dessen werden salpetrigsaures Aethyloxyd und ein wenig Cyanwasserstoffsäure entwickelt.

hen eine Kohle gibt, die sich ohne Rückstand wegbrennen lässt. Dabei muss jedoch bemerkt werden, dass Cadmium ein ziemlich flüchtiges Metall ist, und dass eine Prüfung auf einen Cadmiumgehalt nach vorhergegangener Sättigung mit Alkali durch Schwefelwasserstoff geschehen muss. Die abgeschiedene Säure enthält auch keine Spur von der Säure des angewandten Cadmiumsalzes. Sie konnte aber nicht krystallisirt erhalten werden. Nach 6 Wochen war sie im luftleeren Raume über Schwefelsäure zu einer harten, amorphen Masse eingetrocknet, die in der Luft sogleich Feuchtigkeit anzog. Heintz betrachtet die Merkmahle von Krystallisation, welche andere Chemiker bekommen haben, als abhängig von kleinen Quantitäten der Basis in der Säure, deren Salz nach grosser Concentration anfängt sich daraus abzusetzen. Die Säure ist leicht löslich in Alkohol, aber wenig löslich in Aether. Sie schwärzt sich durch Schwefelsäure und wird durch Salpetersäure in Oxalsäure verwandelt. Wird ihr Kalisalz mit Kalihydrat geschmolzen, so setzt sich die Säure darin um in 1 Atom Oxalsäure, 1 Atom Essigsäure und in 1 Atom Wasser, welche genau die Bestandtheile von 1 Atom Zuckersäure enthalten.

Ihre concentrirte Lösung in Wasser verträgt nicht das Sieden, ohne sich gelb bis hellbraun zu färben. Weder die Säure noch ihre Salze bringen bei der trocknen Destillation den Geruch nach angebranntem Zucker oder angebrannter Weinsäure hervor.

Das *Kalisalz* ist sehr leicht löslich und krystallisirt schwierig und weniger regelmässig, aber

dazu ist es erforderlich, dass eine grössere Menge von dem Salze eingekocht wird; so dass die Flüssigkeit beim Erkalten krystallisirt. Es ist wasserfrei und verändert sich nicht in der Luft, wenn sie nicht feuchter als das Salz ist.

Das *saure Salz* krystallisirt leicht. Es bedarf 88 bis 90 Theile Wasser von + 6° bis 8° zur Auflösung, aber in siedendem Wasser ist es sehr leicht auflöslich. Es besteht aus 1 Atom neutralem Salze und 1 Atom wasserhaltiger Säure, ohne Krystallwasser.

Das *Natronsalz*, sowohl das saure als auch das neutrale, ist so leicht löslich, dass es einen Syrup bildet, aus dem nur Spuren von einer Krystallisation zu erhalten sind. Das saure trocknet gewöhnlich zu einer gummiähnlichen Masse ein.

Das *Ammoniumoxydsalz*. Das neutrale ist gummiähnlich und zerfliesslich. Das saure schiesst leicht in 4seitigen Prismen an. Es enthält kein Krystallwasser und ist nicht völlig so schwerlöslich als das saure Kalisalz.

Das *Barytsalz* fällt kalt in Flocken und aus einer siedenden Lösung als ein Krystallpulver nieder, welches sich unter einem Mikroskope als kleine Prismen zeigt. Das kalt gefällte Salz löst sich etwas beim Waschen auf, das im Sieden gefällte krystallinische weit weniger, so dass sich dieses gut auswaschen lässt. Es ist wasserfrei.

Das *Kalksalz* schlägt sich flockig nieder. Es ist etwas löslich in kaltem Wasser und noch mehr in siedendem, aus dem es sich beim Erkalten in Gestalt eines krystallinischen Pulvers wieder absetzt, welches sich unter einem Mikroscope als

aus rhombischen Prismen bestehend darstellt. Es enthält 1 Atom Krystallwasser.

Das *Talkerdesalz* schlägt sich nach der Bildung durch doppelte Zersetzung erst nach dem Verdunsten nieder, und dann setzt es sich in feinen Blättern ab. Wird Magnesia alba mit saurem zuckersaurem Kali im Ueberschuss gekocht, so löst sich die Erde nicht auf, sondern sie verwandelt sich in ein Krystallmehl, während das Kalisalz neutral wird. Es enthält 3 Atome Krystallwasser, welche daraus durch Erhitzen ausgetrieben werden können. Wird das Salz dann mit Wasser übergossen, so nimmt es das Wasser unter Entwickelung von Wärme wieder auf, wodurch es dann zu einer Kruste erhärtet. Das Salz löst sich etwas in siedendem Wasser und scheidet sich beim Erkalten in krystallinischen Körnern daraus wieder ab. Es löst sich in kaustischem Kali. Aus dieser Lösung scheidet Essigsäure nicht das saure Kalisalz ab, was die Bildung eines löslichen Doppelsalzes zwischen Kali und Talkerde anzudeuten scheint.

Das *Eisenoxydsalz* wird durch Auflösen von metallischem Eisen in der Säure erhalten. Beim Verdunsten im luftleeren Raume bleibt es gummiähnlich zurück.

Eisenoxydhydrat wird sowohl von der Zuckersäure als auch von ihrem sauren Kalisalze aufgelöst, zu einer gelben Flüssigkeit, welche sich schwierig von dem ungelösten Theil des Oxyds abscheiden lässt; vielleicht ist dies ein basisches Salz geworden.

Das *Zinksalz* wird sowohl durch Behandeln des Zinks mit der Säure als auch durch doppelte

Zersetzung im Sieden erhalten. Es ist etwas löslich in siedendem Wasser und scheidet sich daraus beim Erkalten in krystallinischen Nadeln wieder ab, welche 1 Atom Krystallwasser enthalten. Durch scharfes Trocknen verliert es die Hälfte von dem Wasser und es besteht dann aus 2 Atomen Salz und 1 Atom Wasser.

Das *Cadmiumsalz*, kalt gefällt durch doppelte Zersetzung, ist flockig und wenig löslich in Wasser. Werden die Lösungen siedend heiss vermischt und das Sieden fortgesetzt, so erhält man es in Gestalt eines krystallinischen Pulvers, welches leicht ausgewaschen werden kann. Das kalt gefällte Salz ballt sich beim Kochen mit Wasser harzähnlich zusammen, es wird aber durch fortgesetztes Sieden hart und spröde. Es ist wasserfrei.

Das *Bleioxydsalz*. Heintz fand, dass es durch doppelte Zersetzung nicht möglich ist, ein zuckersaures Bleioxydsalz hervorzubringen, welches nicht mehr oder weniger von einem Doppelsalze eingemengt enthält, bestehend aus Bleioxyd und Zuckersäure ausser der Säure des angewandten Bleisalzes.

Er kochte zuckersaures Kali und salpetersaures Bleioxyd zusammen, wodurch ein flockiger Niederschlag gebildet wurde, welcher bald darauf harzähnlich zusammenfloss, und darauf fingen krystallinische Flitter an sich zu zeigen. Das dann von dem Bodensatze abgegossene Liquidum gab beim Erkalten weisse Krystallschuppen, die sich unter einem Mikroscope als regelmässige, sechsseitige Tafeln darstellten, und welche aus $\dot{P}b\ddot{\ddot{N}} + \dot{P}b C^6 H^8 O^7$ zusammengesetzt gefunden

wurden. Dises Salz ist fast unlöslich in Wasser, und es detonirt, wenn man es stark erhitzt. Mit salpetersaurem Bleioxyd konnte kein Niederschlag erhalten werden, worin nicht etwas von diesem Doppelsalze eingemengt erhalten war.

Auf ähnliche Weise verhielt es sich mit essigsaurem Bleioxyd. Alle damit hervorgebrachten Niederschläge enthielten mehr oder weniger essigsaures Bleioxyd. Nun wurde das Thaulow'sche Bleisalz dargestellt und untersucht, und es wurde aus basischem zuckersaurem Bleioxyd, basischem essigsauren und kohlensaurem Bleioxyd bestehend gefunden. Durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff wurde ein nach Essig riechendes saures Wasser erhalten, von dem die Essigsäure mit dem Wasser abdestillirt wurde, während eine concentrirte nach Essigsäure riechende Zuckersäure zurückliess, woraus also hervorgeht, dass die Liebig'sche Theorie, so wie die Zusammensetzung und mehrbasische Natur der Zuckersäure eine Hypothese war, welche keinen richtigen Grund hatte.

Heintz versuchte nicht, das Bleisalz aus kohlensaurem Bleioxyd mit Zuckersäure hervorzubringen.

Das *Wismuthoxydsalz* schlägt sich weiss und flockig nieder, wenn man mit Wasser verdünntes salpetersaures Wismuthoxyd in eine Lösung von zuckersaurem Kali tropft. Es ist $= \ddot{\ddot{Bi}} C^6 H^8 O^7$ und also ein basisches Salz. Aber es wird selten rein und frei von einer Einmengung von einem weniger basischen Salze erhalten. Das reine Salz enthält 71,15 Procent Wismuthoxyd. Bei 10 Bereitungen wurde es nur bei 2 normal zu-

sammengesetzt gefunden. Bei den übrigen war der Gehalt an Wismuthoxyd = 67,15 bis 68,58, und das Salz war also weniger basisch, und die Analysen wiesen in der Säure einen Mangel an Wasserstoff aus, so dass es unsicher wird, ob nicht das Wismuthoxyd in diesem weniger basischen Salze bei einer gewissen Erhitzung eine ähnliche Metamorphose hervorbringt, wie das Antimonoxyd auf die weinsauren Salze, was aber denn doch nur sehr partiell geschehen müsste, weil die Resultate der Analysen auf keinem geraden Atom-Verhältnisse stehen bleiben. Kali und Salpetersäure wurden nicht in dem Salze gefunden.

Das *Kupferoxydsalz*. Die Zuckersäure löst Kupferoxydhydrat mit grüner Farbe auf, und bei der Sättigung bildet das Salz einen grünen Niederschlag, welcher in Wasser auflöslich ist, so dass er sich beim Waschen auflöst. Es wird nicht beim Verdunsten abgesetzt, sondern es bleibt zuletzt als eine amorphe grüne Masse zurück. Es kann nicht durch doppelte Zersetzung niedergeschlagen werden. Das von Hess angeführte Doppelsalz mit Kali konnte Heintz nicht hervorbringen.

Das *Silberoxydsalz* wird erhalten, wenn man salpetersaures Silberoxyd mit einer Lösung von saurem zuckersauren Kali vermischt. Es wird auch und zwar am sichersten erhalten, wenn man neutrales zuckersaures Kali mit salpetersaurem Silberoxyd niederschlägt, indem man viel zuckersaures Kali unzersetzt lässt. Fällt man es umgekehrt, so schwärzt es sich leicht. Es bildet ein Krystallpulver, welches sich in warmem Wasser auflöst und daraus, ganz so wie das Bleisalz, in

Krystallschuppen wieder absetzt. Es ist neutral und wasserfrei. In Ammoniak löst es sich leicht auf und aus der Lösung schlägt sich bald nachher metallisches Silber nieder, und wird die Lösung gekocht, so bekleidet sich das Gefäss mit einem Metallspiegel.

Nach diesen Versuchen frägt Heintz: wie soll diese Säure zusammengesetzt angesehen werden? Dass sie nicht die künstliche Liebig-Thaulow'sche Zusammensetzung besitzt, ist offenbar. Aber ist ihr Atom $= \dot{H} + C^6 H^8 O^7$ oder $= 2\dot{H} + C^{12} H^{16} O^{14}$? Er bedauert, dass seine Versuche nichts enthalten, was diese Frage entscheiden könnte, aber er hält die erstere, einfachere Ansicht für die wahrscheinlichste. Ich bemerke, dass zwischen diesen Ansichten keine Versuche entscheiden können, dazu ist nur ein wenig Consequenz im Urtheil erforderlich, welche auch Heintz in seiner Wahl geleitet hat; denn wenn Jemand den Satz aufstellt, dass alle zusammengesetzten Atome die 2, 3, 4, 12 etc. fache Menge von Grundstoff-Atomen von derjenigen einfachsten Anzahl enthalten, welche nicht mehr theilbar ist, und an die wir uns zu halten pflegen, so bleiben alle Thatsachen vollkommen dieselben, und das gewählte Multiplum ist ein blosser leerer Einfall und ganz gleichgültig.

Benzoësäure. Bereitungsmethode derselben.

Wöhler*) hat für die Benzoësäure folgende Bereitungsmethode vorgeschlagen: Man löst Benzoëharz mit Unterstützung von Wärme in seinem ungefähr gleichen Volum Alkohols von 0,833 specif.

*) Ann. d. Chem. und Pharm. XLIX, 245.

Gew. auf, vermischt die Lösung noch heiss mit rauchender Salzsäure in kleinen Portionen nach einander, bis sich Harz anfängt daraus niederzuschlagen, und destillirt dann so lange, als es die Consistenz des Rückstandes gestattet. Man lässt dann ein wenig erkalten, fügt siedendes Wasser hinzu und wiederholt die Destillation, welche man so lange fortsetzt, als noch Tropfen von Benzoëäther mit dem Wasser übergehen. Die in der Retorte zurückbleibende Flüssigkeit wird siedendheiss und klar von dem Harze abgegossen, wo sie dann beim Erkalten Krystalle von Benzoësäure absetzt.

Das Destillat in der Vorlage, welches Alkohol, Salzsäure und besonders Benzoëäther enthält, wird mit Kalihydrat bis zur Uebersättigung der Säure versetzt und damit bis zur Zersetzung des Aethers digerirt. Nachdem dann die Flüssigkeit zuletzt gekocht worden ist, wird das Kali mit Salzsäure gesättigt, worauf beim Erkalten daraus die Benzoësäure anschiesst. Die so dargestellte Säure hat den Benzoëgeruch der sublimirten Säure.

Stenhouse*) zieht die Säure nach Scheele's Methode durch Kochen mit Kalkmilch aus, verdunstet bis auf $\frac{1}{4}$ Rückstand, setzt darauf nach Liebig's Methode eine starke Lösung von unterchlorigsaurer Kalkerde hinzu, erhält das Gemische im Sieden und setzt Salzsäure im schwachen Ueberschuss hinzu, worauf man das Sieden so lange fortsetzt, als sich noch Chlor entwickelt. Beim Erkalten schiesst dann die Säure in Krystallen daraus an, welche fast farblos sind. Man löst

*) Ann. d. Chem. und Pharm. LI, 437.

sie wieder in siedendem Wasser auf, digerirt die Lösung mit ein wenig thierischer Kohle, filtrirt siedend heiss und lässt erkalten, wo dann die Säure farblos anschiesst.

Zersetzungsproducte der Benzoësäure.

Barreswil *) und Boudault haben den katalytischen Einfluss des Bimsteins (Jahresb. 1845, S. 29) auf die Dämpfe der Benzoësäure beim anfangenden Glühen untersucht. Sie vermischten die Benzoësäure mit der 5 bis 6fachen Gewichtsmenge gröblich zerstossenen Bimsteins, brachten das Gemenge in eine Retorte, die mit einem mit Bimsteinstücken gefüllten Rohr verbunden war, welches bis zum Glühen erhitzt wurde. Dann wurde die Benzoësäure sublimirt und die Dämpfe derselben durch das Rohr getrieben. Dadurch wurde in Folge des Einflusses des Bimsteins die wasserhaltige Benzoësäure auf die Weise getheilt, dass aus $C^{14}H^{12}O^{4}$ entstanden: $C^{12}H^{12}$, d. h. 1 Atom Benzin, und $C^{2}O^{4}$, d. h. 2 Atome Kohlensäure, oder dieselbe Theilung bewirkt, wie wenn benzoësaures Alkali mit Kalk destillirt wird, wobei der Kalk die Kohlensäure zurückhält und das Benzin allein übergeht. Wird die Temperatur in dem Rohr zu hoch, so verändern sich die Producte, sie werden brenzlich, der Bimstein mit Kohle bedeckt, es setzt sich Naphtalin ab, während Kohlenoxydgas gebildet wird. Es ist also schwierig, diese Zersetzung so zu bewerkstelligen, dass nicht ein Paar Procent Kohlenoxydgas in der Kohlensäure vorkommen.

Bittermandelöl (Pikramyloxyd, $C^{14}H^{12}O^{2}$) gab, wenn es auf dieselbe Weise behandelt wurde, 1 Atom Benzin und 2 Atome Kohlenoxyd.

*) Journ. de Pharm. et de Ch. V, 263.

Stickstoffbenzoyl.

Fehling *) hat die höchst interessante Entdeckung des Stickstoffbenzoyl's gemacht. Er sättigte Benzoësäure mit Ammoniak, verdunstete bis zur Trockne und unterwarf das rückständige Salz der trocknen Destillation bei gelinder Hitze aus einer Retorte mit Vorlage. Zuerst ging Wasser über, welches Ammoniak enthielt, darauf folgten Wassertropfen, die mit Oeltropfen gemengt waren, welche den Geruch nach Bittermandelöl hatten, und dieses wurde fortgesetzt, bis sich die geschmolzene Masse in der Retorte trocken zeigte. Dann wurde ein wenig Wasser und Ammoniak, so wie das Ammoniak-haltige Wasser in der Vorlage, welches von dem Oel getrennt worden war, hinzugesetzt, und die Destillation auf dieselbe Weise fortgesetzt. Dies wurde beliebig oft und so lange noch Masse in der Retorte zurück war wiederholt. Jede Operation geschieht sehr langsam. Von 12 Unzen Benzoësäure wurden auf diese Weise im Laufe von 5 Tagen 6 Unzen von dem Oel erhalten. Dieses Oel ist Stickstoffbenzoyl.

Durch Schütteln mit wenig Salzsäure-haltigem Wasser wird es von Ammoniak und durch Schütteln mit Wasser von Salzsäure befreit, worauf es über geschmolzenem Chlorcalcium entwässert und dann für sich rectificirt wird.

Das Stickstoffbenzoyl ist ein farbloses, klares, flüchtiges Oel, riecht stark, angenehm und so ähnlich dem Bittermandelöl, dass man es schwierig durch den Geruch davon unterscheiden kann. Der Geschmack ist brennend, das specif. Gewicht bei $+15^0 = 1,0073$. Durch Wärme dehnt es sich in

*) Ann. d. Chem. und Pharm. XLIX, 91.

einem viel grösseren Verhältnisse aus, als Wasser, so dass es, ungeachtet es bei oder unter + 15° in Wasser untersinkt, auf demselben schwimmt, wenn man dieses darüber erwärmt. Es fängt bei + 190° an zu sieden und bekommt darauf seinen constanten Siedepunkt bei + 191°. Es bricht das Licht stark und sein Brechungs-Coefficient ist nach Reusch's Versuchen = 1,503. Es lässt sich entzünden und brennt mit leuchtender russender Flamme. 100 Theile siedendes Wasser lösen 1 Th. davon auf, der beim Erkalten grösstentheils in Gestalt von feinen Tropfen wieder niederfällt. In Alkohol und in Aether löst es sich nach allen Verhältnissen. Kalium wirkt nicht darauf, erst nach längerem Erhitzen färbt es sich dadurch bräunlich. Beim Erhitzen mit Kalihydrat wird viel Ammoniak gebildet.

Es wurde zusammengesetzt gefunden aus *):

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	81,353	14	81,58
Wasserstoff	4,978	10	4,84
Stickstoff	13,207	2	13,58
	99,538.		

Wenn $C^{14}H^{10} = Bz$, so ist dieser Körper $= BzN$, d. h. Stickstoffbenzoyl. Das specif. Gewicht desselben in Gasform ist nach Versuchen = 3,70, nach der Rechnung:

14 Vol.	Kohlenstoff	=	11,623
10 —	Wasserstoff	=	0,688
2 —	Stickstoff	=	1,935
			14,246

$$\frac{14,246}{4} = 3,5615.$$

*) C = 75,12. H = 12,48. N = 175,06.

Seine Bildung ist einfach: $\dot{N}H^4 \ddot{\bar{B}}z$ verändert sich in höherer Temperatur auf die Weise, dass sich die vier Aequivalente Wasserstoff darin mit den 4 Atomen Sauerstoff vereinigen zu Wasser, welches weggeht, und BzN als weniger flüchtig zurückbleibt. **Fehling** nennt diesen Körper *Benzenitril*. Es ist kein Grund vorhanden, einen empirischen, nichts sagenden Namen zu wählen, wenn man einen rein wissenschaftlichen haben kann.

Ich führte im Jahresberichte 1839, S. 353, an, dass **Laurent** einen Körper von derselben Zusammensetzung gefunden hat, welchen er Benzoylazotid nennt, und welchen er als ein Metamorphosen-Product des Bittermandelöls erhalten hat. Er ist pulverförmig, unlöslich in Wasser und in Alkohol, und er wird bei der Destillation zersetzt. Er ist also eine andere isomerische Modification, worin das Radical nicht Benzoyl ist. Ich bin überzeugt, dass wenn die Hervorbringung von Stickstoffspiryl glückt, dies noch eine andere isomerische Modification werden wird.

Wird bei der Bereitung des Stickstoffbenzoyls die Destillation unterbrochen, wenn noch nicht der ganze Rückstand in der Retorte verwandelt worden ist, so ist dieser Rückstand benzoësaures Ammoniumoxyd, und das Sublimat, welches sich, wie angeführt wurde, in dem oberen Theile der Retorte ansetzt, Benzoësäure. Alle Verhältnisse sind also hier auf sehr verdienstvolle Weise erörtert worden.

Spirylige Säure mit Brom.

Heerlein *) hat unter **Löwig's** Leitung eine

*) Archiv d. Pharm. XXXVIII, 260.

sehr schöne Untersuchung über die Verbindungen ausgeführt, welche von Brom und spiryliger Säure erhalten werden. Diese Verbindungsart wurde zuerst von Löwig (Jahresb. 1841, S. 313) dargestellt, aber in einem Verhältnisse zwischen Brom und spiryliger Säure, was ihn später ein Gemenge von beiden vermuthen liess, wie es sich nun auch durch die von Heerlein ausgeführten Versuche herausgestellt hat.

Das Resultat davon ist, dass wenn man eine Lösung von spiryliger Säure in Wasser mit Bromwasser vermischt, zuerst eine Verbindung mit weniger Brom niederfällt, die darauf, wenn das Brom im geringen Ueberschuss hinzukommt, in eine höhere Verbindung übergeht, wobei es von der Grösse dieses Ueberschusses abhängt, ob sie ganz oder nur zum Theil in diese übergeht. Wird nun der Niederschlag in Alkohol aufgelöst und daraus krystallisiren gelassen, und untersucht man besonders, was zuerst und was zuletzt anschiesst, indem man den mittleren Anschluss unberücksichtigt lässt, so enthält der erste Anschuss doppelt so viel Brom als der letzte, so dass, wenn man eine Lösung von spiryliger Säure in Wasser zu Bromwasser setzt, ohne den ganzen Bromgehalt auszufällen, man nur die Verbindung bekommt, welche am meisten Brom enthält, und dass, wenn man umgekehrt Bromwasser zu der Lösung der spiryligen Säure setzt, ohne diese ganz auszufällen, man nur die bekommt, welche am wenigsten Brom enthält.

Heerlein gibt folgende Bereitungsmethode für die weniger Brom-haltige Verbindung an: Man löst spirylige Säure in Alkohol und setzt eine



geringere Quantität Brom hinzu, als sich mit der ganzen aufgelösten Quantität von Säure vereinigen kann. Dann wird sogleich viel Wasser hinzugemischt, wodurch sich die Verbindung weich und harzähnlich abscheidet, die aber gleich darauf erstarrt. Die saure Flüssigkeit, welche jetzt auch Bromwasserstoffsäure enthält, wird abfiltrirt, das Abgeschiedene in Alkohol aufgelöst und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei die neue Verbindung in kleinen, feinen, wolligen Krystallen anschiesst, die sich unter einem Mikroscope als quadratische Prismen ausweisen. Sie besteht empirisch aus $14C + 10H + 2Br + 4O$. Die rationelle Zusammensetzung stellt Heerlein ganz einfach auf. $\dot{H} + C^{14}H^{10}O^{3}$ wird durch Brom so zersetzt, dass sich der Wasserstoff in dem Wasser mit 1 Aequivalent Brom zu Bromwasserstoffsäure vereinigt, welche in der Lösung bleibt, während der Sauerstoff mit einem anderen Aequivalent Brom zusammentritt zu unterbromiger Säure, welche sich an der Stelle des Wassers mit der spiryligen Säure vereinigt und damit eine Säure bildet, die sich mit Basen verbindet und deren Salze, durch Reduction der unterbromigen Säure beim Erhitzen mit einem Feuer-Phänomen zerstört werden. Wenn Sp $= C^{14}H^{10}$ ist, so wird die Formel $= \dddot{S}p + \dot{B}r$. Wäre diese Ansicht richtig, so würden die Salze dieser bromhaltigen Säure $= \dot{R}\dot{B}r + \dddot{S}p$ sein. Dies bleibt noch zu untersuchen übrig. Aber man hat Veranlassung zu vermuthen, dass sich dies nicht so verhält. Andere Umstände veranlassen zu der Ansicht, dass die spirylige Säure eine

gepaarte Säure sey, worin der Paarling ein Kohlenwasserstoff ist, entweder $= 2$ Atomen CH oder vielleicht 2 Atomen $\mathrm{\bar{C}\bar{H}}$; im ersteren Falle wäre die Säure darin $= \mathrm{C^{12}H^{6}O^{5}}$ und in dem letzteren $= \mathrm{C^{10}H^{6}O^{5}}$, beide für sich noch unbekannt. In dieser Verbindung wäre, mit der Annahme der letzteren als wahrscheinlicheren Formel das eine Atom von dem Paarling in $\mathrm{\bar{C}\bar{B}r}$ (Oxalbromür) verwandelt, und die Zusammensetzung der Säure wäre dann $= \mathrm{\dot{\bar{H}}C^{10}H^{6}O^{5} + \bar{C}\bar{H} + \bar{C}\bar{B}r}$, worin bei der Sättigung mit Basen das Wasseratom gegen 1 Atom Basis ausgewechselt würde. Die höhere Bromverbindung wäre dann $= \mathrm{\dot{\bar{H}}C^{10}H^{6}O^{5} + 2\bar{C}\bar{B}r}$.

Die höhere Bromverbindung wird erhalten, wenn man die vorhergehende in Alkohol auflöst und die Lösung mit mehr Brom behandelt, wobei sich Wärme entwickelt; wenn die Lösung hinreichend concentrirt worden war, so schoss daraus die Verbindung beim Erkalten in hellgelblichen, langen, quadratischen Prismen an. Diese haben einen eigenthümlichen benzoëartigen Geruch, sind unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol und in Aether, wiewohl weniger leicht löslich, als die vorhergehende Verbindung. Die Lösung in Alkohol bleicht Lackmuspapier und zerstört die blaue Farbe der Indigschwefelsäure. Das Papier, worauf man sie trocknet, wird spröde.

Diese Verbindung besteht empirisch aus 14C 8H + 4Br + 4O. Heerlein glaubt, dass sie von $\mathrm{\dot{B}r + C^{14}\genfrac{}{}{0pt}{}{H^{8}}{Br^{2}} + 3O}$ ausgemacht werde, so dass also darin 1 Aequivalent von dem Wasserstoff der Säure gegen 1 Aequivalent Brom ausgewechselt sein würde. Das Feuer-Phänomen bei



der Zerstörung der Salze ist kein Beweis von der Gegenwart einer Säure von Brom, weil wenn das Brom mit dem Radical der Base zu Bromür verbunden wäre, von diesem stets Sauerstoff freigemacht werden müsste.

Er hat ferner gefunden, dass wenn man diese Verbindungen in Alkohol auflöst, alsdann am besten mit Ammoniak sättigt, und hierauf Schwefelwasserstoffgas hineinleitet, dieses Gas absorbirt wird, ohne dass sich Schwefel niederschlägt, und dass Wasser, wenn die Zersetzung dadurch vollendet ist, einen braunen harzähnlichen Körper daraus abscheidet, der durch wiederholte Auflösungen in Alkohol und Wiederabscheidungen durch Wasser für die Analyse gereinigt wurde. Der von der weniger bromhaltigen Verbindung gebildete Körper wurde aus $14C + 10H + 2S + 2O + 2Br$, und der von der bromhaltigeren gebildete aus $14C + 12H + 4S + 4Br + 2O$ zusammengesetzt gefunden. Heerlein gibt dafür metaleptische Formeln, für den ersten $= C^{14}H^{10}{}^{S}_{O^2} + Br^2S$ und für den letzteren $= C^{14}H^{10}{}^{S^5}_{Br^2} + Br^2O^2 + H^2S$. Nach der oben angeführten Betrachtungsweise wäre der erstere, wenn man die Atomanzahl verdreifacht, $= (\dot{H} + C^{14}H^8Br^2O^5) + 2(\dot{H} + C^{14}H^8Br^2S^5)$, und der letztere $= (\dot{H} + C^{14}H^8Br^4O^5) + 2(\dot{H} + C^{14}H^8Br^4S^5 + \acute{H})$, was sich mit $\frac{1}{8}$ Aequivalent Wasserstoff von Heerlein's Resultat unterscheidet. Dies hat keinen anderen Werth als eine reine Vermuthung. Aber wo man nichts Sicheres weiss, muss man so viele wahrscheinliche Vermuthungen neben einander stellen,

keiner Vertrauen schenken.

Diese Verbindungen werden von kaustischen Alkalien aufgelöst, und Säuren scheiden aus der Lösung, unter Entwickelung von ein wenig Schwefelwasserstoff, einen Körper ab, der ein unverändertes Aussehen, aber natürlicherweise keine unveränderte Zusammensetzung hat, in so fern nicht bei der Bildung der Schwefelbase ein Theil von der ganzen Verbindung in ein Gemenge von Schwefelalkali, Bromür und spiryligsaurem Salz übergegangen ist, was alles wohl eine genauere Untersuchung verdiente. Sie werden bei der trocknen Destillation zersetzt.

Amid der Spirylsäure.

Cahours*) hat gezeigt, dass sich spirylsaures Aethyloxyd oder spirylsaures Methyloxyd, wenn man sie mit ihrer 5 bis 6fachen Volummenge kaustischen Ammoniaks übergiesst, allmälig darin auflösen, und dass wenn man die Lösung bis zur Hälfte verdunstet und dann erkalten lässt, daraus lange gelbe Nadeln anschiessen, wovon durch weitere Verdunstung der Mutterlauge bis zur Trockne noch mehr, aber braun gefärbt erhalten wird. Bei der trocknen Destillation gibt dieser Körper zuerst ein wenig Ammoniak und darauf ein ölähnliches Liquidum, welches in der Vorlage zu schwefelgelben Krystallen erstarrt, welche das Amid der Spirylsäure sind.

Es wird gereinigt durch Auflösen in Aether und dessen freiwillige Verdunstung, wobei es daraus in blassgelben, glänzenden Blättern anschiesst, die einen eigenthümlichen anisartigen

*) Ann. de Ch. et de Phys. X, 349.



Geruch besitzen. Es schmilzt leicht und erstarrt beim Erkalten krystallinisch, kann unverändert überdestillirt werden, ist wenig löslich in kaltem Wasser, löst sich aber viel mehr in siedendem, und schiesst daraus beim Erkalten in langen Nadeln wieder an. Es ist leicht löslich in Alkohol und in Aether. Röthet Lackmuspapier. Mit Chlor und mit Brom gibt es Wasserstoff-Auswechselungen, aber die dadurch entstehenden Verbindungen sind noch nicht untersucht worden. Durch rauchende Salpetersäure wird es in einen krystallisirenden, aber ebenfalls nicht untersuchten Körper verwandelt. Beim Kochen mit kaustischem Alkali gibt es Ammoniak, während sich das Alkali mit wiederhergestellter Spirylsäure vereinigt. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	61,25	14	61,31
Wasserstoff	5,30	14	5,11
Stickstoff	10,09	2	10,22
Sauerstoff	23,36	4	23,36.

$= NH^2 + C^{14}H^{10}O^4$. In Betreff der procentischen Zusammensetzung ist es gleich mit der wasserhaltigen Anilindensäure (oder mit Fritzsche's Anthranilsäure).

Chinasäure.

Bei einer Analyse, welche ich 1809 gleichzeitig mit dem Splint von Pinus silvestris und mit der Chinarinde anstellte *), fand ich in beiden ein Kalksalz von einer Pflanzensäure, welches sich in Wasser, aber nicht in Alkohol löste, und welches aus beiden Stoffen so ähnlich war, dass ich vermuthete, dass darin einerlei Säure enthalten sei,

*) Afhandl. i Fysik, Kemi och Mineral. III, 347.

was jedoch wegen der geringen Quantitäten, die ich erhalten hatte, nicht factisch bewiesen werden konnte. Bei den Versuchen, welche Wöhler über die Verwandlungen der Chinasäure anstellte (Jahresb. 1844, S. 348), schlug ich ihm vor, in dem Laboratorium zu Göttingen untersuchen zu lassen, ob die Säure in dem Kalksalze des Fichtensplints Chinasäure wäre, in welchem Falle das Material für seine Untersuchungen leichter anzuschaffen sein würde. Diese Untersuchung ist nun ausgeführt worden*), und es hat sich gezeigt, dass sie nicht Chinasäure ist, und dass nicht die geringste Spur von Chinon daraus erhalten werden kann.

In Betreff der Zersetzung der Chinasäure durch trockne Destillation verweise ich auf den Artikel: trockne Destillation.

Mekonsäure und Komensäure.

Stenhouse**) hat die Mekonsäure analysirt und dadurch vollkommen die Analyse bestätigt, welche Liebig schon früher davon gemacht hat (Jahresb. 1840, S. 377). Die danach berechnete Formel gab $C^7 H^4 O^7$. Stenhouse suchte das Atomgewicht dieser Säure zu bestimmen und fällte zu diesem Zwecke eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd mit Mekonsäure, wodurch ein in kaltem und siedendem Wasser gleich unlöslicher, weisser Niederschlag entstand, der einen schwachen Stich ins Gelbe hatte, und welcher zusammengesetzt gefunden wurde aus ($C = 76{,}438$):

---

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. LII, 144.
**) Das. LI, 231.

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff	16,19	16,52	14	16,23
Wasserstoff	0,63	0,69	6	0,57
Sauerstoff	19,78	19,39	13	19,72
Bleioxyd	63,40	63,40	3	63,48,

$= 3\dot{P}b + C^{14}H^6O^{13}$, wonach Stenhouse die krystallinische bei + 100° getrocknete Säure = $\dot{H} + C^{14}H^6O^{13}$ betrachtet. Er gibt an, aber ohne nachzuweisen wie er es gefunden hat, dass das Salz 3 Atome Wasser enthalte. Inzwischen zeigen Liebig's ältere Versuche, dass die Mekonsäure $= C^7H^2O^6 + \dot{H}$ ist, und dann ist dieses Bleisalz $= 2\dot{P}b\,C^7H^2O^6 + \dot{P}b\,\dot{H}$.

Es glückte nicht, ein Bleisalz mit einem geringeren Gehalt an Bleioxyd hervorzubringen; aber er gibt nicht an, welche Versuche er zu diesem Zwecke angestellt hat. Dagegen bekam er es mit mehr Bleioxyd, aber in Verhältnissen, welche zwischen 68,38 und 74,76 Procent Oxyd variirten.

Kupferoxyd gibt mit der Mekonsäure zwei Salze. Ein *neutrales* Salz, welches sich mit smaragdgrüner Farbe niederschlägt, wenn man mekonsaures Kali mit einem löslichen Kupferoxydsalze vermischt, und ein *saures* Salz, welches mit gelbgrüner Farbe niederfällt, wenn man eine Lösung von essigsaurem Kupferoxyd mit Mekonsäure vermischt.

Die Mekonsäure fällt nicht schwefelsaures Eisenoxyd, weder in Alkohol noch in Wasser. Wird aber neutrales schwefelsaures Eisenoxyd mit mekonsaurem Ammoniak vermischt, so schlägt sich nach einer Weile ein zinnoberrothes, nicht krystallinisches Pulver nieder, welches mit kaltem Wasser ausgewaschen werden kann. In heissem

Wasser ist es dagegen auflöslich, so wie auch in verdünnten Säuren, aber nicht sehr löslich in Alkohol. Vermischt man die Lösung in Wasser mit Kali, so schlägt sich Eisenoxyd nieder, während Ammoniak entwickelt wird und die rothe Farbe verschwindet. Setzt man dann Salzsäure hinzu bis zur Sättigung des Alkali's, so kommt die rothe Farbe wieder hervor, aber durch einen Ueberschuss an Säure verschwindet sie von Neuem. Erhält man die Lösung in Wasser bei + 50°, so verändert sich das Salz darin, indem das Eisenoxyd zu Oxydul reducirt wird. Wird aber das Salz erst in der Luft getrocknet und dann bis zu + 100° erhitzt, so erhält es sich.

Es wurden sehr viele Analysen von diesem Salze angestellt, welche unter sich ziemlich gut übereinstimmen, die aber dennoch keine eigentliche Formel einsehen lassen, wiewohl es deutlich ist, dass es ein Doppelsalz von mekonsaurem Eisenoxyd und mekonsaurem Ammoniumoxyd sein muss. Es gab 4,22 Procent Ammoniak und 23,05 Procent Eisenoxyd, der Rest war Säure und Wasser. Der Kohlenstoffgehalt in der Säure war 31,33 Procent.

Eine Lösung von Eisenchlorid in wasserfreiem Aether, mit einer Lösung von Eisenchlorid in wasserfreiem Aether vermischt, gab einen rothbraunen Niederschlag, der so löslich in Wasser war, dass er sich, wenn der Aether wasserhaltig war, in Gestalt eines rothen Oels abschied. Dieses Salz enthielt 25,7 Proc. Kohlenstoff und 30,82 Procent Eisenoxyd; aber daraus konnte keine Formel gebildet werden, ungeachtet die Zusammensetzung sich bei 3 Bereitungen gleich blieb. Of-

fenbar mangelt es an Etwas in der Kenntniss der richtigen Constitution der Säure, so wie sie von Stenhouse aus dem Bleisalze hergeleitet worden ist.

Komensaure Salze.

Liebig's Versuche hatten dargelegt, dass die wasserfreie Komensäure $= C^6H^2O^4$ ist. Stenhouse hat einige Salze von dieser Säure analysirt.

Stenhouse bereitet die Komensäure aus mekonsaurer Kalkerde, indem er sie mit Salzsäure kocht, worauf sich beim Erkalten harte, rothgefärbte Krystalle von dieser Säure in unreinem Zustande absetzen. Sie wird in einem geringen Ueberschusse von siedender concentrirter Kalilauge aufgelöst, worauf das Kalisalz beim Erkalten frei von Kalkerde in warzenförmigen Massen daraus anschiesst, die man mit Wasser abwäscht, um die gefärbte Mutterlauge davon zu entfernen. Dieses Kalisalz wird nun mit siedender Salzsäure zersetzt, die Lösung mit Thierkohle vermischt und dann siedend filtrirt, worauf die Säure daraus beim Erkalten anschiesst, welche man durch einige Umkrystallisirungen mit siedendem Wasser reinigt.

Das *Ammoniumoxydsalz* gab nach dem Trocknen im luftleeren Raume und hierauf bei $+ 100^0$:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	41,96	12	42,04
Wasserstoff	4,03	14	4,01
Stickstoff	8,04	2	8,12
Sauerstoff	45,97	10	45,83

$= \dot{H}N^4 C^6H^2O^4 + \dot{H} C^6H^2O^4$.

Das *Bleisalz* wurde aus essigsaurem Bleioxyd mit Komensäure niedergeschlagen. Dasselbe Salz wurde auch durch komensaures Alkali daraus gefällt. Es war $= \dot{Pb} C^6H^2O^4 + \dot{H}$.

Das *Kupferoxydsalz* schlägt sich aus warm vermischten Lösungen von Komensäure und von schwefelsaurem Kupferoxyd in grünen Krystallkörnern nieder. Die Analyse des Salzes gab: $\dot{C}uC^6H^2O^4 + \dot{H}$. Durch komensaures Alkali schlägt sich dasselbe Salz, aber amorph nieder.

Das *Eisenoxydsalz* *) wird erhalten, wenn man eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd in eine in der Kälte gesättigte Lösung von Komensäure in Wasser tropft. Die Flüssigkeit färbt sich blutroth, welche Farbe nach einigen Stunden blasser wird, während sich eine Menge von kleinen, kohlschwarzen Krystallen daraus abscheidet. Diese Krystalle sehen wie grobes Kohlenpulver aus, aber sie haben mehr Glanz. Sie sind sehr hart, knirschen zwischen den Zähnen, und sind fast geschmacklos. Das Pulver davon ist rothbraun. Sie lassen sich mit kaltem Wasser waschen; lässt man sie aber in Wasser liegen, so lösen sie sich etwas darin auf, indem die Flüssigkeit roth wird. Die Lösung in siedendem Wasser ist blassroth. Sie wurden genau analysirt, auch durch Verbrennung, und gaben:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff	35,20	34,97	24	34,94
Wasserstoff	2,99	2,84	22	2,61
Sauerstoff	43,28	43,50	23	43,80
Eisenoxyd	18,53	18,69	1	18,63,

$= \ddot{F}e + 3C^6H^2O^4 + \dot{H}C^6H^2O^4 + 6\dot{H}$. Sie sind also ein saures Salz. Wird aber das schwefelsaure Eisenoxyd zu einer in der Wärme gesättig-

*) Ann. der Chem. und Pharm. XLIX, 28.

ten Lösung von der Komensäure gesetzt, und das Gemisch einige Stunden lang bei + 66° erhalten, so setzt sich nicht dieses saure Oxydsalz ab, sondern die Farbe verschwindet allmälig, die Lösung wird gelb und enthält dann ein Oxydulsalz. War das schwefelsaure Eisenoxyd im Ueberschuss hinzugesetzt, und jene Temperatur 12 Stunden lang unterhalten worden, so hatten sich kleine, glänzende, gelbe Krystalle abgesetzt, welche ein Eisenoxydulsalz waren, aber eine andere Säure als Komensäure enthielten. Kaustisches Kali schied daraus Eisenoxydul ab, und wurde die davon abfiltrirte Verbindung der Säure mit dem Kali mit Salzsäure neutralisirt, so färbte sie sich nicht mehr roth, wenn schwefelsaures Eisenoxyd hinzugemischt wurde. Was dieses für eine Säure war, wurde nicht untersucht.

Pyromekonsäure.

Stenhouse *) hat auch die Pyromekonsäure untersucht. Zu ihrer Bereitung schreibt er vor, dass man die Mekonsäure oder Komensäure bei einer Temperatur zwischen + 266° bis + 280° destilliren soll, wobei Pyromekonsäure, Essigsäure und ein wenig flüchtiges Oel übergehen. Die erstere erstarrt dann krystallinisch, worauf man das Oel und die Essigsäure daraus zwischen Löschpapier gut auspresst, die ausgepresste Säure umsublimirt und dann in sehr wenig siedendem Alkohol auflöst, aus dem sie beim Erkalten anschiesst, lange farblose Prismen bildend, die man sogleich abtropfen lässt und im luftleeren Raume trocknet, weil sie sich leicht braun färben, wenn man sie lange Zeit in feuchter Luft liegen lässt. Die Py-

*) Ann. d. Chem. und Pharm. XLIX, 18.

Destillation des sauren mekonsauren Kupferoxyds erhalten. Das neutrale Salz gibt dagegen sehr wenig davon.

Stenhouse hat diese Säure analysirt und dadurch vollkommen die von Robiquet dafür gegebene Formel $= \dot{H} + C^{10}H^{6}O^{5}$ bestätigt, welche auch die Zusammensetzung der Brenzschleimsäure ausdrückt. Diese Säure ist so wenig elektronegativ, dass sie, wenn sie richtig rein ist, nicht Lackmuspapier röthet, selbst nicht Kohlensäure oder Wasser aus den Verbindungen dieser mit Alkalien austreibt. Ammoniak dunstet vollkommen davon ab. Wird aber Kalkhydrat in einer Lösung von der Säure erhitzt, so setzen sich nachher beim Erkalten kleine harte Krystalle von dem *Kalksalze* derselben daraus ab. Kocht man eine Lösung von der Säure einige Augenblicke mit einem Ueberschuss an Kupferoxydhydrat, so setzt sich ihr *Kupferoxydsalz* in langen, dünnen, spröden, smaragdgrünen Nadeln daraus ab, welche kein Wasser enthalten, und welche unlöslich in kaltem und schwer löslich in siedendem Wasser sind. In Alkohol, selbst siedendem, sind sie ebenfalls wenig löslich. Durch die Verbrennungs-Analyse wurden sie aus $\dot{C}u + C^{10}H^{6}O^{5}$ oder als das neutrale Salz zusammengesetzt gefunden. Das *Eisenoxydsalz* wird basisch erhalten, wenn man Eisenoxydhydrat mit der Auflösung der Säure kocht. Es bildet ein rothbraunes Pulver, welches in kaltem und in siedendem Wasser unauflöslich ist, welches sich aber, wenn man es mit Wasser kocht, indem man einige Tropfen von einer stärkeren Säure hinzusetzt, mit schöner rother Farbe auflöst

und sich dann beim Erkalten in kleinen zinnoberrothen Krystallen wieder absetzt. Am besten wird es krystallisirt erhalten, wenn man eine etwas verdünnte und siedende Lösung der Pyromekonsäure mit schwefelsaurem Eisenoxyd vermischt, und das Gemisch so langsam wie möglich erkalten lässt, wobei das Salz in sehr kleinen Rhomboëdern von blutrother Farbe und Granatglanz anschiesst. Sie sind hart und spröde und geben ein zinnoberrothes Pulver. Sie lösen sich sowohl in kaltem als auch in warmem Wasser wenig und mit gelber Farbe auf, und sie bestehen nach der damit angestellten Verbrennungs-Analyse, zu welcher es bei $+ 100^0$ vorher getrocknet worden war, aus $\ddot{\ddot{F}}e + 3C^{10}H^6O^5$.

Das *Silberoxydsalz* wird gebildet, wenn man die Lösung der Säure mit Silberoxyd vermischt. Es ist hellgrau und hat wenig Bestand, indem es sich bald nachher schwärzt, selbst ohne Erwärmung. In der Wärme wird daraus ohne Gasentwickelung Silber reducirt. Es schlägt sich nicht nieder, wenn man salpetersaures Silberoxyd in die Lösung der Säure tropft, wenn nicht vorher ein wenig Ammoniak hinzugesetzt worden ist, wodurch es dann einen hellgelben, gelatinösen Niederschlag bildet, welcher ziemlich leicht auflöslich ist, sowohl in kaltem Wasser als auch in Alkohol; aber er verändert sich bald und wird braun. Beim starken Erhitzen brennt er mit schwacher Detonation ab. So weit es mit einem so veränderlichen Salze zu erforschen möglich war, besteht es aus $\dot{A}g + C^{10}H^6O^5$. Wird die Flüssigkeit erwärmt, ohne dass man Ammoniak hinzugefügt hat, so schlägt sich metallisches Silber nieder. Diese

Reduction des Silbersalzes, zusammengelegt mit der Eigenschaft der Pyromekonsäure, Eisenoxydsalze roth zu färben, betrachtet Stenhouse als ein leichtes Erkennungs-Merkmal dieser Säure.

In Bezug auf die Isomerie mit der Brenzschleimsäure gibt Stenhouse folgende Vergleichung der Verhältnisse von beiden Säuren: die Pyromekonsäure färbt die Auflösung der Eisenoxydsalze schön roth, die Brenzschleimsäure dagegen schmutzig grün. Die erstere fällt nicht Bleiessig, die letztere bildet darin einen weissen Niederschlag. Die erstere reducirt Silber ohne Gasentwickelung, aber mit Absetzung eines Metallspiegels, die letztere schlägt das Silber mit Gasentwickelung und als ein schwarzes Pulver nieder. Pyromekonsäure, Mekonsäure und Komensäure bilden mit Alkohol und Schwefelsäure keine Aethyloxyd-Verbindung, was aber mit der Brenzschleimsäure sehr leicht stattfindet.

Zieht man diese Umstände in Ueberlegung, so will es scheinen, als sei die innere Construction dieser Säuren wesentlich verschieden. Wir wissen nämlich, dass die Brenzschleimsäure aller Wahrscheinlichkeit nach eine gepaarte stärkere Säure ist (vergl. Lehrb. der Chemie, 4. Aufl. VIII, 264).

Parakomensäure.

Bei der Destillation der Mekonsäure theilt sich bekanntlich die Operation in zwei Abtheilungen, indem in der letzten eine andere krystallisirte Säure erhalten wird, welche ich in meinem Lehrbuche vorläufig Pyromekonsäure genannt habe. Stenhouse verwirft diesen Namen aus dem Grunde, weil sie die Zusammensetzung der Komensäure hat, und er nennt sie daher *Parakomensäure*,

welche Namens-Veränderung anzunehmen grösserer Grund vorhanden ist.

Die sublimirten Krystalle dieser Säure sind gelb, aber sie können durch Auflösen in siedendem Alkohol und Kochen der Lösung mit Thierkohle fast völlig farblos erhalten werden, wie sie sich dann aus dem Alkohol abscheiden, worin sie kalt sehr schwerlöslich sind. Ihr Pulver ist weiss. Die Säure wird in der Luft roth, wenn man sie nicht rasch trocknet, aber sie wird durch Erwärmen wieder fast farblos. Sie schmeckt stark sauer und hat viele äussere Aehnlichkeit mit der Komensäure, selbst in Rücksicht auf ihre Löslichkeit. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	46,62	12	46,62
Wasserstoff	2,61	8	2,53
Sauerstoff	50,77	10	50,85,

was also die Zusammensetzung der wasserhaltigen Komensäure ist.

In Betreff ihrer chemischen Eigenschaften unterscheiden sie sich durch folgende: die Komensäure fällt essigsaures Kupferoxyd reichlich und mit gelbgrüner Farbe, die Parakomensäure fällt es dagegen nicht. Die Komensäure gibt mit neutralem essigsauren Bleioxyd einen reichlichen gelblichen Niederschlag, der in Essigsäure unauflöslich ist; die Parakomensäure gibt dagegen nur einen geringen, körnigen, weissen Niederschlag, der sich beim Umschütteln in der freigewordenen Essigsäure sogleich wieder auflöst. Dagegen verhalten sie sich gleich gegen die Salze von alkalischen Erden, gegen die Lösungen von Quecksilberchlorid und Platinchlorid, von denen keins gefällt

felsaures Eisenoxyd verhalten sie sich so absolut gleich, dass man sollte vermuthen können, dass die Parakomensäure dabei in Komensäure umgesetzt werde.

Galläpfelsäure.

Kent*) hat folgende Bereitungsmethode der Galläpfelsäure angegeben, wenn man sie eilig nöthig hat. Man vermischt z. B. eine Maass-Bouteille voll Schreibtinte, die wenigstens 3 Monate alt sein muss, mit ihrem gleichen Volum Aether und schüttelt wohl um. Nachdem sie sich wieder getrennt haben, wird der Aether abgegossen und im Wasserbade bis zur Trockne abdestillirt, was noch ein Mal wiederholt wird. Bei der letzten Destillation bleibt eine Flüssigkeit zurück, aus welcher reine Galläpfelsäure anschiesst.

Die Tinte wird dann durch Verdunsten von dem darin zurückgebliebenen Aether befreit, worauf sie wieder eben so gut wie vorher ist.

Pyrogallussäure. Anwendung derselben.

Wimmer**) empfiehlt als beste Methode, um grau gewordene Haare zu schwärzen, dass man Pyrogallussäure in wenig Wasser auflöst, das ihr vielleicht anhängende brenzliche Oel davon abfiltrirt, und Alkohol mit irgend etwas Wohlriechenden hinzufügt, um den brenzlichen Geruch zu verstecken. Das Haar wird mit dieser Lösung befeuchtet mit der Vorsicht, dass man nichts an die Hände bekommt, welche oft schwarz werden, und diese Schwärze sitzt sicher fest.

Bekanntlich kann diese Säure in Mohr's Ap-

---

*) Sillimann's Americ. Journ. XLVII, 78. Daraus in Chemic. Gaz. Nr. 34, p. 150.

**) Buchn. Repert. z. R. XXXIII, 88.

parate für die Benzoësäure aus Galläpfeln oder noch besser aus trocknem Galläpfel-Extract sublimirt werden.

Gerbsäure aus Galläpfeln.

Dominé *) hat Guibourt's, im vorigen Jahresberichte, S. 364, mitgetheilte Bereitungsmethode der Gerbsäure aus Galläpfeln genauer geprüft. Guibourt hielt nämlich einen Gehalt an Spiritus in dem Aether, ausser Wasser, für nothwendig, um vortheilhaft die Gerbsäure auszuziehen, und Dominé hat nun gefunden, dass die Gegenwart von Alkohol dabei ohne Einwirkung ist, und dass es nur eines grösseren Zusatzes von Wasser bedarf, als wasserhaltiger Aether enthält. Seine Vorschrift besteht darin, dass man 500 Grammen pulverisirter Galläpfel 4 Tage lang in einen Keller stellt, und sie dann in einem Gefässe, welches verschlossen werden kann, mit so vielem gewöhnlichen Aether von 56° anrührt, als zur Bildung eines weichen Teigs erforderlich ist. Das Gefäss wird dann verschlossen und 24 Stunden stehen gelassen, worauf man die Masse auspresst und den ausgedrückten Syrup in gelinder Wärme auf einem flachen Gefässe austrocknet.

Der ausgepresste Rückstand wird auf dieselbe Weise mit einer neuen Portion Aether behandelt, den man kurz vorher mit 6 Procent Wasser geschüttelt hat, und den man dazwischen rührt, ehe sie sich wieder trennen konnten. Nach 12 Stunden wird wieder ausgepresst. Eine dritte Behandlung gibt fast nichts mehr. Während des Trocknens bläht sich der Syrup auf, und die Säure bleibt zuletzt in weissen Blättern zurück, welche

*) Journ. de Pharm. et de Ch. V, 281.

sind, welche aber nach der von Guibourt vorgeschriebenen Methode gereinigt werden müssen, wenn man sie chemisch rein haben will. Die Operation gibt 66 Procent Gerbsäure vom Gewicht der Galläpfel.

Müller *) hat eine Arbeit über die Ausziehung der Gerbsäure aus gerbsäurehaltigen Pflanzen mitgetheilt, um sie quantitativ darin zu bestimmen.

In der Eichenrinde von 2- bis 3jährigen Stämmen wurden 10½ Proc. Gerbsäure gefunden. Die Rinde von Zweigen gab 5¾ Proc. Die Rinde von Salix fragilis gab 3 Proc. und die von ihren Zweigen 3½ Proc. Die Rinde von Fichten 5 und die von Tannen 4 Proc.

Valeriansäure.

Rabourdin **) hat angegeben, dass wenn man bei der Destillation der Valerianawurzel mit Wasser, um das Oel abzuscheiden, das Wasser in der Destillirblase mit Schwefelsäure vermischt, man 4 Mal so viel Oel und Valeriansäure erhält, als ohne den Zusatz von Schwefelsäure, wovon die Ursache darin besteht, dass die Wurzel den grössten Theil der Säure in Gestalt eines Salzes enthält, welches die Schwefelsäure zersetzt.

Rabourdin wendet auf 5 Kilogrammen Wurzel 100 Grammen Schwefelsäure an, und destillirt mit der nöthigen Quantität Wasser 15 Liter davon ab. Das Destillat wird mit kohlensaurem Natron gesättigt, das oben auf schwimmende Oel, wenn es seine Säure verloren hat, abgeschieden,

*) Archiv d. Pharm. XXXVIII, 121 und 266.

**) Journ. de Pharm. et de Ch. VI, 310.

die Flüssigkeit verdunstet bis auf ½ Liter, und dieser Rückstand aus einer Retorte mit Schwefelsäure destillirt, wodurch man als Destillat die ölähnliche Säure und eine Lösung von der Säure in dem überdestillirten Wasser erhält. Auf diese Weise wurden 45 bis 50 Grammen Valeriansäure erhalten, was ungefähr 1 Procent vom Gewicht der Wurzel entspricht.

Valeriansaures Zinkoxyd.

Devay*) bereitet valeriansaures Zinkoxyd auf die Weise, dass er die in Wasser bis zur Sättigung aufgelöste Säure in der Wärme mit kohlensaurem Zinkoxyd sättigt, welches zugesetzt wird, bis es sich nicht mehr darin auflöst. Die siedend filtrirte Flüssigkeit setzt dann das Salz in reichlicher Menge als weisse, silberglänzende Schuppen ab. Durch weitere Verdunstung der davon abgeschiedenen Flüssigkeit erhält man noch mehr davon. Dieses Salz ist neutral, unveränderlich in der Luft, viel löslicher im warmem als in kaltem Wasser. Es ist auch in Aether und in Oelen auflöslich. Es wurde von dem Prinzen Louis Lucian Bonaparte aus theoretischen Gründen als Heilmittel vorgeschlagen, und es hat wegen der Schnelligkeit und Sicherheit, womit es auf neuralgische Zufälle wohlthuend einwirkt, grosse Berühmtheit erlangt.

Valeriansäure wird nicht aus Indigo durch Kalihydrat gebildet.

Ich führte im Jahresberichte 1843, S. 401, Gerhardt's Angabe an, nach welcher sich Valeriansäure aus Indigo durch Schmelzen mit Kalihydrat bilden sollte, und im Jahresberichte 1844, S. 341, Winckler's Wiederholung der Versuche von Gerhardt, wodurch sie sich als ungegründet

*) Buchn. Repert. z. R. XXXVI, 107.

ausgewiesen hatten, indem sowohl aus Indigo als auch aus Lycopodium eine andere Säure erhalten wurde, aber ohne dass er die Beschaffenheit dieser Säure bestimmte. Dies ist nun mit sehr umständlichen und genauen Versuchen von Muspratt *) in Liebig's Laboratorium geschehen. Sie ist Essigsäure, meistens maskirt durch einen eigenthümlichen brenzlichen Geruch.

Rutinsäure. Borntrager **) hat unter Wöhler's Leitung den eigenthümlichen, mit dem Namen *Rutin* belegten Körper untersucht, welchen Weiss aus den Blättern von Ruta graveolens ausgezogen hat (Jahresb. 1844, S. 513). Borntrager hat gefunden, dass dieser Körper eine eigenthümliche schwache Säure ist, und er nennt ihn daher *Rutinsäure*. Ob diese dieselbe Säure ist, welche Kümmel (Jahresb. 1844, S. 345) in dieser Pflanze gefunden hat, ist schwierig zu entscheiden, indem derselbe von dieser keine genauere Beschreibung mitgetheilt hat und auch nicht bemerkt, ob seine Säure farblos ist.

Die trocknen Blätter wurden zerschnitten und mit Essig ½ Stunde lang gekocht, die Abkochung abfiltrirt, der Rückstand ausgepresst, und die Flüssigkeit einige Wochen lang bei Seite gestellt, wobei die Rutinsäure daraus niederfiel und sich zuletzt in mikroscopischen Krystallen absetzte. Aus der verdunsteten Abkochung wurde noch ein wenig mehr erhalten. Die Rutinsäure wurde mit kaltem Wasser abgewaschen und dann durch Sieden in einem Gemenge von 1 Theil Essigsäure

*) Ann. d. Chem. und Pharm. LI, 271.

**) Privatim mitgetheilt.

und 4 Th. Wasser aufgelöst und die Lösung siedend filtrirt, wo sie sich dann nach einigen Tagen daraus wieder krystallinisch absetzte. Die saure Flüssigkeit wurde abgegossen, ein grosser Theil davon abdestillirt, und aus dem Rückstande schoss nach einigen Tagen noch mehr davon an. Die abgesetzte Säure wurde mit kaltem Wasser gewaschen, in ihrer 6fachen Gewichtsmenge siedenden Alkohols aufgelöst, die Lösung mit Thierkohle behandelt, filtrirt und nach Vermischung mit $\frac{1}{8}$ Wasser durch Destillation vom Alkohol befreit, worauf die Säure aus dem Rückstande nach einigen Tagen an einem kalten Orte auskrystallisirte. Durch weitere Concentration der abfiltrirten Mutterlauge wurde noch mehr davon erhalten. Ihre Auskrystallisirung bedarf immer einer längeren Zeit, und sie geschieht um so besser, je kälter die Flüssigkeit erhalten wird. Man erhält niemals viel davon, wiewohl sie viel aussieht, indem die Krystallflitter leicht und voluminös sind.

Die so gereinigte Säure ist ein blasses, grünliches, krystallinisches Pulver, welches sich unter einem sehr vergrössernden Mikroscope als aus 4-seitigen, lang zugespitzten Prismen bestehend zeigt. Die Farbe kann nicht davon abgeschieden werden; sie scheint der Säure anzugehören, und sie zeigt sich auch noch bei der durch Säuren von Basen abgeschiedenen Säure. Sie ist geschmacklos und röthet in ihrer Alkohollösung Lackmuspapier. Sie schmilzt bei $+ 180^0$ zu einem gelben, zähen Liquidum, wobei sie kein Wasser abgibt, und beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrt. Bei $+ 220^0$ fängt sie an gelbe Tropfen zu sublimiren und bei $+ 243^0$ wird sie verkohlt. In offener Luft ge-

schmolzen riecht sie nach Caramel, entzündet sich und verbrennt mit Flamme. Sie ist *wenig* oder nicht löslich in kaltem Wasser, aber sie löst sich allmälig immer mehr mit gelber Farbe in siedendem und setzt sich nicht daraus beim Erkalten wieder ab. Selbst nachdem $\frac{5}{6}$ von der Lösung abgedunstet worden sind, hat sich noch nichts daraus abgesetzt. Erst nach einer sehr weit fortgesetzten Verdunstung fängt sie nach einigen Tagen an zu krystallisiren, und es geht lange Zeit darauf hin, ehe dies beendigt ist. In kaltem wasserfreien Alkohol ist sie fast nicht auflöslich. In Alkohol von 76 Procent löst sie sich im Sieden leicht auf, aber sie setzt sich nicht eher wieder daraus ab, als bis der Alkohol bis zur Syrup-Consistenz wieder abgedunstet worden ist, welcher Rückstand dann zu einem unkrystallisirten Magma erstarrt. Wird aber die Lösung in Alkohol vor der Verdunstung mit $\frac{1}{6}$ Wasser vermischt, so kann man sie durch Concentriren zum Krystallisiren bringen. Sie ist unlöslich in Aether, selbst in siedendem.

Sie vereinigt sich leicht mit Alkalien, selbst wenn diese sehr verdünnt sind, und die Lösung hat eine rothgelbe Farbe. Es glückte nicht, krystallisirte Verbindungen hervorzubringen, auch konnten nicht einmal durch Fällung mit Metallsalzen Verbindungen auf einem bestimmten Verbindungsgrade erhalten werden, ausser mit Bleioxyd. Ist ihre Verbindung mit Kali nicht völlig gesättigt, so absorbirt sie sogleich Sauerstoff aus der Luft, die Flüssigkeit nimmt eine dunkle Farbe an, welche fortwährend dunkler wird und zuletzt enthält die Kaliverbindung nur einen huminarti-



gen Körper. Aus einer Lösung von rutinsaurem Kali in Alkohol schlägt Kohlensäure kohlensaures Kali nieder, so dass die Rutinsäure allein in der Lösung zurückbleibt. Ihre Lösung in Ammoniak lässt beim Verdunsten die Säure ammoniakfrei zurück.

Wird eine Lösung der Rutinsäure in Alkohol mit einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd in Alkohol vermischt, so schlägt sich rutinsaures Bleioxyd nieder, welches eine eben so reine orangegelbe Farbe hat, wie chromsaures Bleioxyd. Versucht man ein Silbersalz davon zu fällen, so sieht man, dass das Silber bald darauf anfängt sich zu reduciren.

Die Zusammensetzung der Säure wurde durch Verbrennungs-Analysen der krystallisirten Säure und ihres Bleisalzes bestimmt. Diese Analysen gaben:

	Die Säure			Das Bleisalz		
	Gefunden	At.	Berechnet	Gefunden	At.	Berechn.
Kohlenstoff	50,27	12	50,04	30,37	12	30,34
Wasserstoff	5,54	16	5,54	2,63	12	2,52
Sauerstoff	44,19	8	44,42	19,95	6	20,19
Bleioxyd	—	—	—	47,05	1	46,94

Hier sind also 2 Atome Wasser durch 1 Atom Bleioxyd ausgetrieben worden, woraus es sich zeigt, dass die Säure aus $2\dot{H} + C^{12}H^{12}O^{6}$ besteht. Aus diesem Umstand vermuthet Wöhler, dass die Langsamkeit, mit welcher die Säure krystallisirt, davon abhängen könne, dass die Verbindung mit 2 Atomen Wasser, welche schwer löslich ist, beim Auflösen in der Wärme das eine Wasseratom verliert und dadurch leicht löslich wird, worauf sie dann dieses verlorene Wasser-

schiesst, nachdem dieses geschehen ist.

Vegetabilische Salzbasen. Farben-Reactionen auf derselben.

Lefort*) hat auf die gefärbten Reactionen aufmerksam gemacht, welche durch Salpetersäure auf gewisse vegetabilische Salzbasen hervorgebracht werden, nämlich auf die rothe oder violette Farbe beim Morphin, unreinem Strychnin und Brucin, und er hat gezeigt, dass sie noch stärker wird, wenn man ein wenig Schwefelsäure hinzusetzt, so dass selbst Narkotin durch Salpetersäure mit einem Zusatz von Schwefelsäure roth wird. Aber durch Schwefelsäure wird diese Farben-Reaction auf sie auch mit anderen oxydirenden Körpern hervorgebracht, z. B. mit den Säuren des Chlors, mit Jodsäure, Chromsäure, Bleisuperoxyd, u. s. w.

E. Marchand**) hat die rothen Substanzen studirt, welche von einigen Basen entstehen, wenn man die Lösungen ihrer schwefelsauren Salze mit Bleisuperoxyd kocht, während tropfenweise verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt wird, bis die Pflanzenbase zerstört worden ist, was man daraus erkennt, dass eine abgenommene Probe nicht mehr durch Ammoniak oder Kalihydrat getrübt wird. Der Ueberschuss an Schwefelsäure wird dann mit kohlensaurem Bleioxyd weggenommen. Findet man dann ein wenig Bleioxyd in der Flüssigkeit aufgelöst, so wird dieses durch Schwefelwasserstoff daraus niedergeschlagen, worauf man die Lösung des neu gebildeten Körpers bis zur Trockne verdunstet. Diesen neuen Körpern hat er den Namen der Pflanzenbase mit der Endigung *étin* gegeben.

---

*) Revue scientif. et industr. XVI, 355.

**) Journ. de Ch. med. X, 362.

Cinchonétin ist amorph, tief violett in Masse und rothgelb im Durchsehen einer dünnen Schicht. Es schmeckt bitter, zerfliesst in der Luft, schmilzt beim Erhitzen, gibt weisse Dämpfe, die nicht ammoniakalisch riechen, sich entzünden und mit rusender Flamme verbrennen, indem eine Kohle zurückbleibt, welche schwierig zu Asche verbrennt. Es löst sich in Wasser mit rother Farbe, so wie auch in Alkohol, aber es ist unlöslich in Aether. Schwefelsäure löst es mit rother Farbe unverändert auf, und Wasser schlägt es daraus nicht nieder, aber die dadurch verdünnte Lösung ist gelb. Chlor bleicht die Lösung in Wasser sogleich. Mit Alkalien wird das Cinchonétin purpurfarben, aber es wird durch Berührung mit der Luft zersetzt, die Flüssigkeit wird allmälig schmutzig gelb, und Säuren können es nicht aus der Verbindung wieder herstellen.

Die Lösung in Wasser wird durch Bleiessig gefällt und dadurch farblos. Der Niederschlag ist violett, aber er wird in der Luft rasch zersetzt, gleichwie die Verbindung mit Alkali.

Quinétin wird in zwei Modificationen erhalten (wohl richtiger: Chinin gibt zwei verschiedene Körper). Nach der Verdunstung der rothen Flüssigkeit bis zur Trockne löst sich nur ein Theil davon wieder auf, während ein anderer ungelöst bleibt. Den ersteren nennt er *Quinétin modifiée*. Seine Lösung ist blutroth. Er ist amorph, schmeckt bitter, ist löslich in Wasser, Alkohol und in Aether. Wird seine Lösung in Wasser siedend verdunstet, so wird er zerstört, indem sich ein schwarzes Pulver niederschlägt, welches unlöslich ist, selbst in Alkohol und Aether. Mit

Alkalien gibt sie sogleich schmutziggelbe Verbindungen, aber ohne dass er dadurch zerstört wird. Denn wenn man das Alkali darin mit einer Säure sättigt, so kommt die blaurothe Farbe wieder hervor. Er löst sich mit unveränderter Farbe in concentrirter Schwefelsäure und in concentrirter Salpetersäure auf.

Den in Wasser unlöslichen Theil nennt er *Quinétin*. Er löst sich in Alkohol und kann daraus krystallisirt erhalten werden. Wasser fällt ihn nicht aus seiner Lösung in Alkohol. Er löst sich auch in Aether und in mit ein wenig Schwefelsäure vermischtem Wasser. Mit Alkalien gibt er gelbe Verbindungen, aber durch Säuren kommt die rothe Farbe wieder hervor. Durch wiederholte Auflösungen in Spiritus und Verdunstungen geht er allmälig in die in Wasser lösliche Modification über, worauf er nicht mehr krystallisirt.

Morphétin in braun, amorph, schwach bitter. Es löst sich in Wasser mit gelbrother Farbe, ist wenig löslich in concentrirtem Alkohol, der davon nur einen Stich ins Gelbe annimmt. Die Lösung in Wasser röthet Lackmus, fällt aber nicht den Bleiessig. Sie wird dunkler gelb durch Alkalien und blasser gelb durch Säuren. Das Morphétin wird wenig von concentrirter Schwefelsäure, aber leicht und mit gelber Farbe von Salpetersäure aufgelöst.

Wird das Morphétin anhaltend mit Bleisuperoxyd behandelt, so geht es in einen gelben, zerfliesslichen, sauren Körper über.

Narkotéin ist braun, amorph, äusserst bitter, leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig in Aether. Es löst sich mit schöner rother Farbe



in concentrirter Schwefelsäure auf und die Lösung scheidet beim Verdünnen mit Wasser nichts ab, aber sie wird gelb. Salpetersäure löst es mit gelber Farbe auf.

Die Lösung in Wasser ist gelb und sie wird tiefer gelb bis ins Rothe sich ziehend, wenn man sie mit Alkali sättigt. Sie wird nicht durch Bleiessig gefällt. Durch eine neue Behandlung mit Bleisuperoxyd geht das Narkotéin in Wöhler's Opiansäure (Jahresb. 1845, S. 417) über. Man sieht, dass das Narkotéin der Farbstoff ist, welcher bei der Bereitung der Opiansäure den ersten Anschuss färbt.

Strychnin gibt ein Product, welchem Marchand keinen Namen gegeben hat, weil es sich zu offenbar der Natur einer Säure nähert. Es ist ein braungelbes, bitter schmeckendes Pulver, welches sich wenig, selbst in siedendem Wasser auflöst. Es löst sich auch wenig in Alkohol, aber es ist löslich in Aether und in verdünnter Schwefelsäure. Es sättigt Kalihydrat so vollständig, dass die alkalische Reaction verschwindet, und aus dieser Lösung wird es durch Schwefelsäure in gelblichen Flocken niedergeschlagen. Die Kaliverbindung fällt nicht die Salze von Kupferoxyd oder Eisenoxyd, aber wohl die von Bleioxyd und von Silberoxyd.

Der Rückstand von *Brucin*, welcher nach der oben angeführten Behandlung bleibt, besteht aus zwei Körpern, von denen der eine in siedendem Alkohol von 90 Procent löslich ist, der andere aber erst in siedendem Alkohol, nachdem die Hälfte Wasser zugesetzt worden ist.

Der *in siedendem starken Alkohol lösliche*

und braun gefärbt zurück. Er schmeckt sehr bitter, löst sich in Wasser mit braungelber Farbe, und ist wenig löslich in Aether. Er löst sich schwierig in Schwefelsäure mit rother Farbe und leicht in Salpetersäure zu einer schön rothen Flüssigkeit auf. Von Salzsäure und von Kalihydrat wird er mit gelber Farbe aufgelöst.

Der *in siedendem starken Alkohol unlösliche Körper* ist amorph, in Masse schwarz, in dünnen schichten tief roth. Er löst sich in Wasser mit weinrother Farbe, die durch Säuren höher wird, welche aber durch Alkalien einen Stich ins Braune bekommt und durch Bleiessig gelb wird. Er ist unlöslich in Alkohol und in Aether. Von Schwefelsäure, Salpetersäure und Kalilauge wird er mit rothgelber Farbe aufgelöst.

Strychnin. Eine daraus gebildete Säure.

Rousseau*) hat das Strychnin auf eine noch kräftigere Weise oxydirt. Er vermischte 3 Theile Strychnin mit 1 Theil fein geriebenen chlorsauren Kali's und wenig Wasser, so dass ein Teig daraus gebildet wurde, und tropfte darauf einige Tropfen concentrirter Schwefelsäure, erhitzte, und als sich die Reaction lebhaft zeigte, wurde die rothgewordene Masse mit 8 bis 10 Theilen Wasser verdünnt und einige Minuten lang gekocht. Beim Erkalten setzte sich, wenn die Reaction nicht hinreichend stattgefunden hatte, entweder Strychnin oder das schwefelsaure Salz desselben ab. Die Flüssigkeit wurde dann filtrirt und bis zur Salzhaut verdunstet, worauf dann beim Erkalten eine aus dem Strychnin gebildete

*) Journ. de Ch. med. 2 Ser. X, 415.

Säure auskrystallisirt, welche er *Strychninsäure* nennt, gefärbt durch einen fremden Körper. Die Krystalle wurden mit Alkohol gewaschen, wobei sie wasserfrei zurückblieben.

Diese Säure bildet feine, farblose Krystallnadeln, welche sauer aber nicht bitter schmecken. Sie ist leicht löslich in Wasser, weniger löslich in Alkohol, nicht flüchtig und lässt beim Erhitzen Kohle zurück. Sie gibt mit mehreren Basen leicht krystallisirende Salze.

Das *Kalisalz* schlägt sich aus dem Alkohol nieder, womit man die Säure gewaschen hat, und welcher ein wenig davon auflöst, wenn man die Säure darin mit Kali sättigt. Nach dem Auflösen in Wasser schiesst es in 4seitigen Prismen an. Das *Kupferoxydsalz* krystallisirt in grünen rhombischen Prismen, und das *Eisenoxydsalz* bildet eine rothe, zerfliessliche Salzmasse.

Morphin.

In Bezug auf ein aus den Planzungen der Algierschen Colonien erhaltenes, sehr morphinreiches Opium haben Boussingault und Payen *) den Pharmaceuten vorgeschlagen, alles eingekaufte Opium auf seinem Morphin-Gehalt zu prüfen, um das untaugliche oder verfälschte, was leider oft im Handel vorkommt, zurücksenden zu können.

25 Grammen in dünne Scheiben zerschnittenen Opiums werden 24 Stunden lang mit 150 Gram. Wasser macerirt, darauf die Masse in einem Mörser zu einem dünnen Brei gerieben und dieser auf ein Filtrum gebracht, indem man das, was als weniger gut vertheilt zurückbleibt, von Neuem mit mehr Wasser reibt, und dann alles auf das

*) Journ. de Ch. med. 2 Ser. X, 1.

ser gewaschen wird, bis sich dieses nicht mehr färbt. Dann wird die durchgegangene Flüssigkeit 10 Minuten lang mit einem Ueberschuss von Kalkmilch gekocht, filtrirt, mit Salzsäure gesättigt, und das Morphin daraus mit kaustischem Ammoniak niedergeschlagen, von dem man einen hinzugekommenen Ueberschuss wieder wegkocht. Das gefällte Morphin wird auf ein Filtrum genommen, mit schwachem Spiritus gewaschen, und in siedendem Alkohol von 0,85 specif. Gewicht aufgelöst, woraus das Morphin dann beim Erkalten anschiesst. Die Krystalle werden durch Aether von Narkotin befreit, getrocknet und gewogen. Von 25 Theilen guten Opiums müssen 2½ Th. oder 10 Procent Morphin erhalten werden.

Ein wenig Morphin bleibt immer in der Flüssigkeit zurück, aber dies verhindert nicht dass die Prüfung zur Vergleichung völlig anwendbar wird.

Bley und Diesel*) haben alle angegebenen, verschiedenen Methoden, um Morphin aus dem Opium auszuziehen, an einem Orte zusammengestellt und kurz beschrieben, und zuletzt haben sie ein Paar Bestimmungen des Morphingehalts in dem Opium von Smyrna hinzugefügt. Zu der einen Bestimmung wandten sie fast dieselbe Methode an, welche so eben angeführt wurde, mit dem Unterschiede, dass sie das Opium mit Wasser auskochten, und dass sie das Morphin, um es von färbenden Stoffen zu reinigen, in Salzsäure auflösten und die Lösung mit Laubholzkohle behandelten. Dadurch erhielten sie 10 Drachmen

*) Archiv d. Pharm. XXXIX. 140.

Morphin aus 24 Unzen smyrnaer Opium, oder nur 5¼ Procent. Sie ziehen es aber doch als leichter ausführbar vor, mit Salzsäure sauer gemachtes Wasser anzuwenden, indem sich dann der Rückstand besser auspressen lasse. Man braucht sich nicht über den geringen Morphingehalt zu verwundern, wenn man gewisse Arten smyrnaer Opium einer genauen Untersuchung unterwirft, indem man dann eine Menge von platten Saamen hineingeknetet findet, welche der an sich noch unvollständig getrockneten und noch zu sehr wasserhaltigen Masse die Consistenz geben, welchen Wassergehalt der Käufer als Opium bezahlen muss.

Nach ihrer Mittheilung hat Merk in dem Opium von Constantinopel 15, in dem Opium von Smyrna 3, 4, 6, 7, 11, 13 bis 15½, in dem ägyptischen Opium 6 bis 7 und in dem persischen Opium 1 Procent Morphin gefunden. Ich habe im Jahresb. 1833, S. 279, die Analysen von Biltz, und im Jahresb. 1836, S. 320, die von Mulder und von Schindler angeführt, welche alle die Nothwendigkeit bestätigen, diese Waare zu prüfen, und nicht das schlechte eben so wie das gute zu bezahlen, weil das erstere häufig nicht den halben Werth des letzteren hat.

Narkotin.

Ueber die Zusammensetzung des Narkotins ist eine sehr schöne Arbeit von Blyth*) ausgeführt worden. Bekanntlich haben die Verbrennungs-Analysen dieser schwachen Basis sehr nahe mit einander übereinstimmende procentische Resultate gegeben, aber dagegen die Sättigungsversuche die

*) Ann. d. Chem. und Pharm. L, 29.

anlasst, selbst nachdem Liebig die wichtige Entdeckung gemacht hatte, dass die Doppelsalze der Pflanzenbasen mit Platinchlorid den sichersten Weg darbieten, um zur Kenntniss ihres Atomgewichts zu gelangen. Indem Blyth bei seinen Versuchen diesen Weg einschlug, kam er im Anfange zu so variirenden Resultaten, dass sich daraus nichts ableiten liess. Als er sich aber dann vornahm, das Verhalten dieses Salzes zu kaltem und zu siedendem Wasser zu studiren, bemerkte er, dass es durch beide eine Zersetzung erlitt. Beim Waschen mit kaltem Wasser ging dieses gelb durch, während der Platingehalt in dem Rückstande auf dem Filtrum immer geringer wurde, und als er das Salz bei seiner Bereitung kochte, um den Niederschlag krystallinischer zu bekommen, so setzte sich nachher aus der erkaltenden Flüssigkeit Opiansäure und ein rothes Salz von dem von Wöhler entdeckten Cotarnin ab, Producte von der Reduction des zur Fällung im Ueberschuss angewandten Platinchlorids zu Chlorür. Nachdem er diese Veränderungen wahrgenommen hatte, fällte er das Narkotinsalz kalt mit einer gerade hinreichenden Quantität von dem Chlorid, wusch den Niederschlag mit kleinen Quantitäten kalten Wassers und presste ihn aus. (Sonderbar genug kam er nicht auf den Gedanken, zur Fällung eine Lösung von krystallisirtem Natron-Platinchlorid anzuwenden, welches sich sicherlich nicht durch das Narkotin zu einem Chlorür-Doppelsalze hätte zersetzen lassen). Auf die angeführte Weise kam er nun zu folgenden übereinstimmenderen Resultate:



Platin.	Doppelsalz.	Atomgewicht des Doppelsalzes.	Atomgewicht des Narkotins.	Platin in Procenten
0,1585	0,9905	7699,53	5125,13	16,00
0,1486	0,9313	7721,64	5147,24	15,95
0,142	0,907	7869,69	5295,29	15,65
0,149	0,947	7830,73	5256,33	15,73
0,1208	0,7617	7768,83	5194,33	15,85
0,0991	0,6272	7797,78	5223,28	15,80

Die beiden letzten Analysen sind von A. W. Hoffmann ausgeführt worden. Die Mittelzahl von allen Atomgewichten des Doppelsalzes ist = 7781,37 und die für das Narkotin = 5208,6.

Die hier angeführten Zahlen sind ein wenig niedriger als nach Blyth's Berechnung, weil ich das von Marignac corrigirte Atomgewicht des Chlors angewandt habe, von dem 3 Aequivalente nebst 1 Aequivalent Wasserstoff und 1 Atom Platin (dessen Atomgewicht in Folge davon ebenfalls ein wenig corrigirt worden ist, nämlich von 1233,5 zu 1232,08) von dem Atomgewicht des Doppelsalzes abgezogen werden, um das für das Narkotin zu finden.

Bei zwei Analysen des Doppelsalzes durch Verbrennung erhielt er:

Kohlenstoff	43,72	43,56
Wasserstoff	4,17	4,30.

Danach berechnet er die einfachen Atome in dem Salze = 46C + 26H + N + 14O + Pt + 3Cl, wonach das Atomgewicht für das Doppelsalz = 7916,98 und für das Narkotin = 5342,58 wird, was ungefähr um 130 die Mittelzahl von den gefundenen Atomgewichten für das Doppelsalz und um eben so viel das Atomgewicht für das Narkotin

übersteigt. Hier ist also ein Fehler, entweder in der Analyse des Salzes oder in der berechneten Formel. Der Fehler scheint nicht in der Formel zu liegen, denn die Quantitäten von Kohlenstoff und Wasserstoff stimmen so mit der Rechnung überein, dass das Salz 43,7 Kohlenstoff und 4,10 Wasserstoff hätte geben müssen. Es sieht dabei aus, als wenn der Fehler in der Bereitung des Doppelsalzes begründet wäre, welches vielleicht aus Furcht vor einer Veränderung beim Auswaschen nicht hinreichend ausgewaschen wurde. Denn nach dem also gefundenen Atomgewichte des Salzes würde es nicht mehr als 15,562 Procent Platin enthalten.

Die Analysen des Narkotins von Regnault und von Hofmann haben gegeben:

	R.	H.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	64,01	64,50	64,53	46	64,61
Wasserstoff	5,96	5,97	6,21	50	5,85
Stickstoff	3,46	3,52	3,30	2	3,31
Sauerstoff	26,57	26,01	25,96	14	26,23.

Die Uebereinstimmung zwischen den Resultaten und der Rechnung ist hier so vollständig, als gewünscht werden kann. Die rationelle Formel für das Narkotin wäre danach die folgende: $C^{46}H^{44}O^{14} + NH^{3}$; aber um diese zur völligen Gewissheit zu erheben, ist noch eine wiederholte Analyse des Doppelsalzes erforderlich, dessen Bereitung dann auch durch Fällen einer Lösung von Natrium-Platinchlorid in Alkohol mit einer Alkohollösung von salzsaurem Narkotin versucht werden muss, im Fall der Alkohol weniger, als Wasser, Einfluss auf die Zusammensetzung des Salzes hat.

Wird das Platindoppelsalz in Wasser mit Platinchlorid im grossen Ueberschuss gekocht, so zersetzt sich das Narkotin darin, es entsteht Opiansäure und die Flüssigkeit wird schon, wenn sie noch lange nicht bis zum Kochen gekommen ist, roth, das Salz schmilzt zuletzt und wird dunkelroth. Auf der Oberfläche der siedenden Flüssigkeit bilden sich rothe Krystalle, welche, wenn die Flüssigkeit siedend filtrirt wird, auf dem Filtrum bleiben, und die Flüssigkeit setzt beim Erkalten Opiansäure in feinen Nadeln ab. Die davon abgegossene und weiter verdunstete Flüssigkeit gibt noch mehr Opiansäure, gemengt mit Wöhler's Hemipinsäure in rhombischen Prismen, die sich mit kaltem Wasser von der Hemipinsäure auflösen lassen. Wird die Flüssigkeit noch viel weiter eingedunstet, so färbt sie sich unter Entwickelung von Salzsäure dunkelbraun, und beim Erkalten setzen sich daraus farblose Rhomboëder ab, welche ebenfalls Hemipinsäure sind.

Cotarnin.

Das auf dem Filtrum gesammelte rothe Salz ist das Platin-Doppelsalz von dem von Wöhler entdeckten Cotarnin (Jahresb. 1845, S. 435). Es bildet lange rothe Prismen, welche wenig auflöslich sind in Wasser, und welche mit Ammoniak gekocht werden können, ohne sich zu zersetzen.

Blyth analysirte dieses Salz und er erhielt ganz dasselbe Resultat wie Wöhler, aber er zieht daraus eine andere Formel, welche wahrscheinlich richtiger ist, weil die Analyse 1 Procent Kohlenstoff weniger gibt, als Wöhler's Formel verlangt. Wöhler's Formel ist $= PtCl^2$

$+ NH^4Cl +$ [illegible]. Blyth's Formel dagegen ist $= PtCl^2 + NH^4Cl + C^{25}H^{20}O^6$, welche mit den gefundenen Zahlen in beiden Analysen sehr wohl übereinstimmt.

Aus diesem Salze wird die Base auf die Weise abgeschieden, dass man Ammoniak hinzusetzt und bis zum Kochen erhitzt, während Schwefelwasserstoff hindurchgeleitet wird. Das Platin vereinigt sich mit Schwefel und löst sich dann im Schwefelammonium auf, woraus man es mit Salzsäure niederschlägt und die Lösung filtrirt. Das Durchgegangene ist noch braun. Kali fällt daraus Cotarnin, von dem aber viel in dem freigewordenen Ammoniak aufgelöst bleibt, welches weggedunstet werden muss, worauf sich der Rest von dem Cotarnin daraus abscheidet. Der Niederschlag wird noch einmal in Salzsäure aufgelöst, die Lösung mit Thierkohle behandelt, um sie zu entfärben, und dann wieder mit Kali niedergeschlagen.

Das Cotarnin wird von Blyth auf folgende Weise beschrieben: Es ist in reinem Zustande farblos, bildet sternförmig vereinigte Nadeln (wie es in krystallisirten Zustande erhalten wird, ist nicht angegeben worden). Bei + 100° schmilzt es, wird braun und verliert 7,5 Procent Wasser, ohne zersetzt zu werden. Es ist wenig löslich in kaltem Wasser, etwas mehr in siedendem. In Alkohol löst es sich mit brauner Farbe, aber es wird daraus nicht wieder krystallisirt erhalten. Es löst sich leicht sowohl in Aether als auch in Ammoniak, aber von Kalilauge wird es nicht aufgelöst. Salpetersäure löst es mit dunkelrother Farbe auf. Seine Lösung in Wasser schlägt so-



wohl Eisenoxyd als auch Kupferoxyd aus ihren Salzen nieder. Die Cotarninsalze sind im Allgemeinen sehr leicht löslich in Wasser.

Das Cotarnin wurde sowohl in krystallisirtem als auch in wasserfreiem Zustande analysirt. Das krystallisirte gab:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	61,41	25	61,68
Wasserstoff	6,38	30	6,16
Stickstoff	5,52	2	5,82
Sauerstoff	26,69	8	26,34.

Da in dem Platin-Doppelsalze nur 6 Atome Sauerstoff enthalten waren, so ist es klar, dass die 2 Atome, welche sich hier mehr gefunden haben, dem Krystallwasser angehören, welches demnach 2 Atome betragen muss, wonach die Formel $= 2\dot{H} + NH^3 + C^{25}H^{20}O^6$. In dem wasserfreien Cotarnin wurde nur der Gehalt an Kohlenstoff und an Wasserstoff bestimmt, welche ziemlich gut mit der Rechnung übereinstimmen. Der Wasserverlust beim Schmelzen des krystallisirten Cotarnins ist $= 7,51$; nach der Rechnung würde er 7,44 betragen, so dass die Zusammensetzung dieses Körpers ganz genügend erforscht zu sein scheint.

Das salzsaure Salz ist sehr leicht löslich, und krystallisirt aus einer sehr concentrirten Lösung in langen seideglänzenden Nadeln, welche 5 Atome Krystallwasser enthalten, die 14,67 Procent entsprechen, und welche es bei $+ 100^0$ verliert. Das wasserfreie Salz besteht aus $NH^4Cl + C^{25}H^{20}O^6$.

Blyth analysirte auch die Opiansäure und er erhielt dabei dasselbe Resultat wie Wöhler,

und daher auch denselben grossen Ueberschuss im Wasserstoffgehalt, welcher auch in der von **Wöhler** angenommenen Formel bemerkbar ist. (Vergl. Jahresb. 1845, S. 419).

Werden die im Vorhergehenden angeführten Rhomboëder von Hemipinsäure in siedendem Wasser bis zur Sättigung aufgelöst, so schiessen sie daraus beim Erkalten in rhombischen Prismen an, welche, wenn man sie wieder auflöst und die Lösung freiwillig verdunsten lässt, wiederum platte Rhomboëder bilden. Er bekam bei der Analyse derselben sowie bei der ihres Silbersalzes ganz dieselben Resultate wie **Wöhler** (Jahresb. 1845, S. 434).

Narkogenin.

Blyth entdeckte bei seinen Versuchen, um das Platindoppelsalz von Cotarnin hervorzubringen, eine andere Basis, welche er *Narkogenin* nennt. Sie bildet sich, wenn man das Narkotin-Doppelsalz mit bedeutend weniger Platinchlorid behandelt, als zur Bildung des Cotarninsalzes erforderlich ist. Es krystallisirt in langen Nadeln, welche sich sowohl durch ihre Form und Farbe, als auch durch ihre Zersetzbarkeit mit Ammoniak von den Narkotin- und Cotarnin-Doppelsalzen unterscheiden, indem diese davon nicht angegriffen werden. Durch Kochen mit Ammoniak wird das Salz blass und in ein Gemenge von Platinsalmiak und abgeschiedene Basis verwandelt, woraus die letztere durch Salzsäure ausgezogen werden kann, worauf man die Lösung mit Thierkohle entfärbt und dann die Basis durch Kalihydrat niederschlägt, wodurch man sie in Gestalt eines weissen, ausserordentlich hygroscopischen Pulvers erhält, welches aber nichts anderes ist als wie-



derhergestelltes Narkotin, wovon der Name Narkogenin hergeleitet worden ist. In dem Doppelsalze des Narkogenins mit Platinchlorid wurde der Gehalt an Platin, Kohlenstoff und Wasserstoff bestimmt, und diese Zahlen stimmten mit der Formel $PtCl^2 + NH^4Cl + C^{36}H^{15}O^{10}$ überein.

Da er fand, dass Ammoniak aus dem Narkogenin-Doppelsalze Narkotin abschied, und da dieses Narkotin in Rücksicht auf die Eigenschaften und die Zusammensetzung seines Platindoppelsalzes keine Zweifel über seine Natur übrig liess, so blieb noch zu untersuchen übrig was sich aus dem Narkogenin noch mehr gebildet hatte. Dies musste natürlicherweise in der Ammoniak-haltigen Flüssigkeit, woraus sich das Narkotin abgesetzt hatte, enthalten sein.

Diese Flüssigkeit war dunkelroth, wie eine Lösung von Ammonium-Platinchlorür, und setzte beim Erkalten ein schmutzig weisses Pulver ab. Was dieses Pulver war, wurde nicht untersucht. Blyth vermuthet, dass es Magnus's Platinchlorür-Ammoniak war, aber dieses ist grün.

Die Lösung wurde mit Schwefelwasserstoff bis zur Verbindung des Platins mit Schwefel behandelt, dann mit Salzsäure sauer gemacht und vom Schwefelplatin abfiltrirt. Das Durchgegangene war grün; wovon diese Farbe herrührte ist nicht angeführt worden. Durch Vermischung mit Kali und darauf folgendes Wegkochen des Ammoniaks scheiden sich kleine Krystalle von der Form des Cotarnins ab, welche durch Wiederauflösen in Salzsäure, Behandeln mit Thierkohle und Ausfällen mit Kali Cotarnin gaben, von dem der grösseren Sicherheit wegen das Platin-Doppelsalz her-

seine Zusammensetzung damit übereinstimmend zeigte.

Daraus zieht Blyth folgende Resultate: das Narkogenin kann nicht für sich existiren; so bald man es abscheidet, zersetzt es sich auf eine solche Weise, dass von 2 Atomen Narkogenin 1 Atom Cotarnin und 1 Atom Narkotin entstehen, wobei die dem Salze angehörenden 2 Atome Platinchlorid zu Chlorür reducirt werden, indem die daraus abgeschiedenen 2 Aequivalente Chlor eine Zersetzung von Wasser veranlassen, wodurch 2 Aequivalente Salzsäure gebildet werden, die sich mit Ammoniak vereinigen, während die abgeschiedenen 2 Atome Sauerstoff mit dem Narcogenin zusammentreten. Man erhält dann:

$$72C + 76H + 4N + 22O$$

1 Atom Cotarnin und 1 Atom Narcotin $= 71C + 76H + 4N + 20O$

Austreten $= 1C + 2O$,

welche 1 Atom Kohlensäure bilden, so dass sich dabei 2 Atome Narkogenin in 1 Atom Narkotin, 1 Atom Cotarnin und in 1 Atom Kohlensäure umsetzen.

Sonderbar genug wird kein Versuch angeführt, um das Narkogeninsalz durch Schwefelwasserstoff ohne Ammoniak zu zersetzen, welches letztere durch seinen Einfluss im Sieden auf das Platinsalz so grosse Verwickelungen macht, indem dadurch vielleicht die Darstellung von salzsaurem Narkogenin zu erreichen, und durch Zersetzung desselben mit Kalihydrat vielleicht viel weniger schwierig gewesen wäre, den Verlauf mit Sicher-



heit zu erforschen, so wie es auch dann vielleicht geglückt wäre, andere Salze als das Platin-Doppelsalz davon darzustellen.

Blyth erklärt die Metamorphose des Narkotins mit einem grossen Ueberschuss an Platinchlorid auf folgende Weise: Von

1 Atom Narkotin und 7 Atomen Sauerstoff	$= 46C$	$+ 50H$	$+ 2N$	$+ 21O$
entstehen				
1 Atom Cotarnin	$= 25C$	$+ 26H$	$+ 2N$	$+ 6O$
1 Atom wasserhaltiger Opiansäure	$= 20C$	$+ 18H$		$+ 10O$
1 Atom Kohlensäure	$= C$			$+ 2O$
3 Atome Wasser	$=$	$6H$		$+ 3O$
Zusammen	$= 46C$	$+ 50H$	$+ 2N$	$+ 21O$

Ich bemerke hierbei, dass wenn die Opiansäure, wie ich im vorigen Jahresberichte zeigte und wie alle analytischen Versuche auszuweisen scheinen, 1 Aequivalent Wasserstoff mehr enthält, als hier angenommen worden ist, sich mit dem Narkotin nur 6 Atome Sauerstoff verbunden haben und dass nur 2 Atome Wasser gebildet wurden. In Betreff der Kohlensäure, so überzeugte sich Blyth von ihrer Entwickelung bei der Zersetzung dadurch, dass er Wasserstoffgas über die im Sieden begriffene Masse leitete und dann in Kalkwasser führte, worin dann unverkennbar die Kohlensäure abgesetzt wurde, wiewohl sehr natürlich in geringer Quantität.

Von 2 Atomen Narkotin und 5 Atomen Sauerstoff werden 2 Atome Narkogenin, 1 Atom wasserhaltige Opiansäure und 3 Atome Wasser, und von 2 Atomen Narkogenin und 9 Atomen Sauerstoff 2 Atome Cotarnin, 1 Atom wasserhaltige

Opiansäure, 2 Atome Kohlensäure und 3 Atome Wasser gebildet.

Chinolin. Im Jahresberichte 1844, S. 357, erwähnte ich einer neuen Pflanzenbase, welche Gerhardt entdeckt und künstlich durch Destillation von Chinin, Cinchonin und Strychnin mit sehr starker Kalilauge hervorgebracht hatte und von ihm Chinolin genannt worden war. Sie ist nun von Bromeis *) genauer studirt worden.

Er destillirte 1 Unze Cinchonin mit 3 Unzen festem Kalihydrat und $\frac{1}{2}$ Unze Wasser aus einer tubulirten Retorte mit tubulirter Vorlage, bei einer Temperatur, in welcher sich die Masse in fortwährendem Sieden befand. Als dabei der grösste Theil von dem Wasser übergegangen war, fing Wasserstoffgas an sich zu entwickeln, die Masse schäumte stark auf, färbte sich stellenweise purpurroth, welche Färbung sich allmälig der ganzen Masse mittheilte. Mit dem Eintreten der Färbung begann auch ein ölartiger Körper in Tropfen mit dem Wasser überzugehen. Aber er fand, dass wenn sich die Masse nicht so stark concentriren soll, dass sie anfängt verkohlt zu werden, man alle 5 Minuten so viel Wasser hinzufügen muss, als während der Zeit davon abdestillirt. Nach beendigter Operation bleibt ein Gemenge von kohlensaurem und kaustischem Kali zurück.

Gerhardt's Beschreibung des Chinolins ist ganz richtig, wenn es auch seine Analyse nicht in allen Theilen ist.

Das Chinolin sinkt wie ein farbloses, wasserklares Oel in Wasser unter, schmeckt scharf bit-

---

*) Ann. der Chem. u. Pharm. LII, 130.

ter, und hat einen Geruch, der an Blausäure erinnert. Es besitzt eine starke alkalische Reaction, ist wenig löslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol, Aether und in allen verdünnten Säuren. So wie es bei der Bereitung erhalten wird, enthält es noch ein wenig Ammoniak und Wasser, von denen es durch Destillation befreit wird, wobei es trübe wird, indem sich das Wasser darin abscheidet, was davon abdestillirt und das Ammoniak mitführt; wenn dann dieses Wasser verdunstet worden ist, so wird das Chinolin wieder klar. Es kommt darauf ins Sieden und gibt zuerst noch ein wenig Wasser ab, und dann destillirt es ziemlich wasserfrei, und, wenn der Siedepunkt genau unterhalten und nicht sehr überschritten wird, fast ohne allen Rückstand über. (Gerhardt gab an, dass es nur mit Wasser destillirt werden könne und dass es sich für sich zersetze.) Auf Papier macht es einen verschwindenden Fettfleck. Bei -20^{0} bleibt es klar, selbst in wasserhaltigem Zustande.

Die Analyse des wasserfreien Chinolins gab *):

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff	82,848	82,865	19	83,850
Wasserstoff	5,968	5,873	16	5,865
Stickstoff	10,003	10,230	2	10,285.
	98,819	98,968		

Weiter unten kommen wir auf den Verlust im Kohlenstoffgehalt wieder zurück. $= NH^{3} + C^{19}H^{10}$. Bei 0^{0} ist es mit 2 Atomen Wasser verbunden. Bei $+15^{0}$ wird es trübe, indem sich 1 Atom Wasser daraus abscheidet. Darauf klärt es sich

*) Diese Resultate sind nach den corrigirten Atomgewichten von Kohlenstoff und Wasserstoff umgerechnet worden.

und dann besteht es aus $\dot{N}H^3 + C^{19}H^{10} + \dot{H}$. Dieses Wasseratom geht nicht bei +100° daraus weg. Beide Wasserverbindungen wurden der Verbrennungs-Analyse unterworfen. Ich will hier die von derjenigen anführen, welche 1 At. Wasser enthielt:

Kohlenstoff	77,974	19	78,653
Wasserstoff	6,243	18	6,190
Stickstoff	9,610	2	9,647
Sauerstoff	6,173	1	5,510.

Auch hier zeigt sich ein geringerer Kohlenstoffgehalt in dem Versuche. Diese Verbindung kann auch $= \dot{N}H^4 + C^{19}H^{10}$ betrachtet werden. Es wäre interessant gewesen, wenn Bromeis auf den Gedanken gekommen wäre zu prüfen, ob das wasserfreie Chinolin weniger bestimmte alkalische Eigenschaften besitzt, als das wasserhaltige, gleichwie dies der Fall ist mit der Reiset'schen Platinbase.

Salzsaures Chinolin. Das Chinolin absorbirt Salzsäuregas mit vieler Heftigkeit, erhitzt sich dadurch und schmilzt. Beim Erkalten erstarrt es dann krystallinisch und strahlenförmig. Aber es kann dann noch mehr Salzsäuregas aufnehmen, so dass es scheint, als könnte es wirklich ein saures Salz bilden, welches sich während des Versuchs einem Theil nach in dem Salzsäuregas sublimirt. Das Salz ist zerfliesslich und wird flüssig in der Luft. Das saure reagirt stark sauer.

Platinchlorid fällt aus der Lösung dieses Salzes ein gelbes krystallinisches Doppelsalz, welches in siedendem Wasser auflöslich ist. Vermischt man daher siedendheisse und verdünnte Lösungen, so schlägt es sich nicht nieder, aber es schiesst dann daraus in schönen, büschelförmig vereinigten,

goldgelben Prismen an, welche durch wiederholte Umkrystallisation für die Analyse gereinigt wurden. Er fand darin 28,23, 28,34 und 28,81 Procent Platin. Durch die Verbrennungs-Analyse dieses Salzes wurde die Zusammensetzung des Chinolins vollständig erforscht. Es zeigte sich, dass es in ungebundenem Zustande sich in kleiner Quantität bei der Verbrennung verflüchtigt, wodurch der Kohlenstoffgehalt zu gering ausfällt. Die Analyse gab:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	33,367	19	33,374
Wasserstoff	2,680	18	2,627
Stickstoff	4,000	2	4,094
Chlor (als Verlust)	31,143	6	31,095
Platin	28,810	1	28,810

Die Uebereinstimmung zwischen der Rechnung und dem Erfahrungs-Resultat ist also vollständig und das Salz besteht aus $PtCl^4 + NH^4Cl + C^{19}H^{16}$. Der Stickstoffgehalt in der vorigen Analyse ist nach diesem hier berechnet worden, wo er sich nach der V-Will'schen Methode bestimmen liess, was nicht mit freiem Chinolin glückte, indem es, wie die Bereitungs-Methode ausweist, durch Kalihydrat nicht zersetzt wird.

Quecksilberchlorid gibt mit salzsaurem Chinolin ein schwerlösliches Doppelsalz, welches, wenn es in einer warmen Lösung gebildet wird, in perlmutterglänzenden Schuppen auskrystallisirt. Es riecht nach Chinolin und wird in einer nicht sehr hohen Temperatur zersetzt, wobei es zuerst roth und dann schwarz wird.

Vergleicht man Gerhardt's Analyse mit der nun angeführten, so zeigt es sich, dass er das Salz

nicht richtig getrocknet angewandt hat, wodurch er zuviel Wasserstoff bekam, was dann 2 Aequivalente Wasserstoff zuviel in seiner Formel veranlasste. Im Uebrigen ist sie richtig.

Die Bildung des Chinolins aus Chinin und Cinchonin ist sehr einfach. Von 1 Atom Chinin = $NH^3 + C^{20}H^{18}O^2$ entstehen 1 Atom Chinolin, 1 Atom Kohlensäure und 8 Atome Wasserstoff, welche letztere sich gasförmig entwickeln. Von 1 Atom Cinchonin = $NH^3 + C^{20}H^{18}O$ und 1 Atom Wasser, welches gleichzeitig zersetzt wird, entstehen 1 Atom Chinolin, 1 Atom Kohlensäure und 10 Atome gasförmiger Wasserstoff.

Pflanzenbasen aus Senföl.

Ich führte im letzten Jahresberichte, S. 448, als Auszug aus Liebig's Handbuch der Chemie etc., die Resultate der Untersuchungen von Will und Varrentrapp über die Pflanzenbasen an, welche aus dem Senföl hervorgebracht werden. Die Versuche, worauf sie sich gründen, sind nun von Will *) beschrieben worden. Da der bereits mitgetheilte Auszug, in Rücksicht auf die positiven Resultate über diese drei Pflanzenbasen, ziemlich vollständig ist, so verweise ich in Betreff der analytischen Resultate, welche die mitgetheilten Formeln bestätigen, auf die Abhandlung. Aber diese wichtige und interessante Abhandlung enthält noch vieles Andere, was nicht diese Basen berührt, und worauf ich unter den flüchtigen Oelen beim Senföl wieder zurückkomme.

Verwandlung des Harmalins in andere Basen.

Ich erwähnte im Jahresberichte 1843, S. 264, der von Goebel in dem Samen von Peganum Harmala entdeckten Pflanzenbase, des Harmalins.

*) Ann. d. Chem. und Pharm. LII, 1.

Fritzsche*) hat gefunden, dass diese durch Oxydation auf ungleichen Wegen in 2 andere Basen verwandelt wird, welche er *Leukoharmin* und *Chrysoharmin* genannt hat, die erstere von λευκος, weiss, und die letztere von χρυσος, Gold.

Das *Leukoharmin* wird erhalten, wenn man chromsaures Harmalin, welches ein pulverförmiges, gelbes, in Wasser wenig lösliches Salz ist, einer etwas erhöhten Temperatur aussetzt, wodurch es sich in eine schwarze, poröse Masse verwandelt, aus welcher es durch siedenden Alkohol ausgezogen wird, nach dessen Verdunstung man es in farblosen, nadelförmigen Krystallen erhält. Diese Basis wird auch durch Behandlung des Harmalins mit einer geringeren Quantität Salpetersäure erhalten. Die Flüssigkeit wird dann concentrirt und mit concentrirter Salpetersäure vermischt, welche salpetersaures Leukoharmin aus der Flüssigkeit niederschlägt, welches in der concentrirten Säure unlöslich ist, die das Harmalinsalz in der Lösung zurückhält. Hat man ein Gemenge von Harmalin und von Leukoharmin von einander zu scheiden, und achtet man dabei den Verlust des Harmalins nicht, so löst man es in Alkohol, der mit Essigsäure versetzt worden ist, auf und schlägt dann aus der erhitzten Lösung das Leukoharmin durch Ammoniak nieder, wodurch es sich in weissen Krystallen absetzt, während das Harmalin in Folge seiner Verharzung bei dieser Behandlung, in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt.

Leukoharmin.

Das *Chrysoharmin* wird erhalten, wenn man eine Lösung von schwefelsaurem Harmalin in Was-

Chrysoharmin.

*) Öfversigt af K. V. Acad. Förhandl. II, 19.

ser zuerst mit Alkohol und darauf allmälig mit starker Salpetersäure vermischt, wodurch ein reichlicher gelber Niederschlag entsteht, der ein Salz von der neuen Base ist. Derselbe wird mit Alkohol gewaschen, in Wasser aufgelöst und die Lösung mit Ammoniak gefällt. Der entstandene Niederschlag ist reines Chrysoharmin, welches eine goldgelbe Farbe hat. Diese Base ist von den beiden anderen Basen leicht dadurch zu unterscheiden, dass ihr schwefelsaures Salz sehr wenig löslich ist in einer Flüssigkeit, welche freie Schwefelsäure enthält, und dass sie also ausgefällt wird, wenn man diese Säure hinzusetzt, während die Sulfate der anderen Basen aufgelöst bleiben.

Porphyrharmin.

Fritzsche schlägt vor den Namen für die rothe Base, welche Göbel Harmala genannt hat, in Porphyrharmin zu verändern. Diese wird allmälig durch die Einwirkung von Alkohol auf die Samen hervorgebracht. Um sie zu erhalten, füllt man eine Flasche mit dem Samen bis in den Hals voll, giesst Alkohol darauf, so dass dieser gerade die oberste Schicht des Samens bedeckt, und lässt dann die Flasche so stehen, mit der Beachtung, dass der Alkohol von Zeit zu Zeit ersetzt wird, in dem Maasse wie er verdunstet. Nachdem sich dann die rothe Base gebildet hat, kann sie durch Zusatz von einer Säure zu dem Alkohol aus dem Samen ausgezogen werden; aber wird der Alkohol abdestillirt, so geht die schöne Purpurfarbe der Lösung verloren, und sie wird braunroth. Wird der Alkohol ohne den Zusatz von Säure abgegossen, und der Same dann mit Säure und Wasser behandelt, so wird zwar die rothe Base nicht völlig ausgezogen, aber man kann durch Ammoniak

aus der sauren Wasserlösung die Base in schönen purpurrothen Flocken ausfällen. Es ist jedoch schwierig, sie dabei völlig frei von eingemengtem Harmalin zu bekommen.

Lophin.

Laurent*) hat einen neuen Körper beschrieben, der in die Klasse der Pflanzenbasen gehört, und welchen er *Lophin* nennt. Er wird auf folgende Weise erhalten: Der krystallinische Körper, welcher sich durch Einwirkung von flüssigem kaustischen Ammoniak auf Bittermandelöl bildet (Laurent's Hydrobenzamid, Jahresb. 1838, S. 291, und 1838, S. 349, dessen Zusammensetzung durch $C^{14}H^{12} + N$ ausgedrückt werden kann = Stickstoffpikramyl), wird vorsichtig in einer Retorte erhitzt, wodurch Ammoniak und ein riechendes Oel davon übergehen. Wenn das Ammoniak entwichen ist, so könnte man wohl auch den Rückstand überdestilliren, aber es ist besser, dann die Destillation zu unterbrechen. Beim Erkalten erstarrt dieser Rückstand faserig krystallinisch. Man reibt ihn zu Pulver und kocht dieses mit Aether aus, welcher einen Körper auflöst, der in langen glänzenden Blättern anschiesst und welchen er Amaron nennt, von dem aber erst weiter unten die Rede sein soll. Das, was ungelöst bleibt, ist das Lophin, welches den grössten Theil beträgt. Das Lophin ist unlöslich in Alkohol, aber mit einem geringen Zusatz von Kalihydrat wird es in siedendem Alkohol auflöslich. Man erhitzt es mit Alkohol bis zum Sieden und setzt Kalihydrat hinzu in kleinen Portionen nach einander, bis sich alles aufgelöst hat. Beim Erkalten schiesst

*) Revue scientif. et industr. XVI, 272.

das Lophin daraus in Büscheln von seideglänzenden Nadeln an, von denen man die alkalische Lösung abtropfen lässt, worauf sie mit Alkohol gewaschen werden. Er gibt an, dass es wahrscheinlich auch durch Auflösen in Alkohol mit Salzsäure und durch Sättigen der warmen Auflösung mit Ammoniak erhalten werde.

Wird eine von den Verbindungen des Stickstoffpikramyls mit Schwefelpikramyl (Jahresb. 1843, S. 328) destillirt, so bekommt man ebenfalls Lophin in dem Destillate, aus dem es von der Menge von ölähnlichen Körpern, welche sich dabei zugleich gebildet haben, dadurch abgeschieden wird, dass man es zuerst mit ein wenig Aether behandelt, und das darin Unlösliche mit Alkohol oder Aether kocht, wobei das Lophin zurückbleibt.

Diese Base ist ohne Farbe, Geruch und Geschmack. Sie schmilzt bei + 260°, erstarrt beim Erkalten in Krystallen und bedeckt dabei ihre Oberfläche mit einer Schicht von sublimirten Nadeln. Sie kann unverändert überdestillirt werden. Sie ist unlöslich in siedendem Wasser, fast unlöslich in Alkohol, Aether, Terpenthinöl und in Petroleum. Aus Alkohol setzt sich die darin aufgelöste geringe Quantität beim Erkalten in Nadeln wieder ab, aus Petroleum als Pulver, aus Terpenthinöl als krystallinisches Pulver, welches sich unter einem Mikroscope als gerade, platte, rhombische Prismen darstellt. Das beste Lösungsmittel dafür ist mit Kalihydrat versetzter Alkohol, womit es lange Zeit gekocht werden kann, ohne dass es sich verändert. Es reagirt nicht alkalisch auf Lackmuspapier, gibt aber Salze mit Säuren, die sich in Alkohol, aber nicht in Wasser auflösen.

Es vereinigt sich mit Brom, ohne dass sich dabei Bromwasserstoffsäure bildet, zu einem flüssigen Körper, der sich in Aether auflöst. Wird diese Lösung mit Alkohol vermischt und dann freiwillig verdunsten gelassen, so schiesst daraus die Verbindung in glänzenden, gelben, rectangulären Prismen an, welche beim Erhitzen Brom geben, und welche in Wasser ihre Farbe verlieren und zu Pulver zerfallen.

Das Lophin besteht aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	85,64	46	85,99
Wasserstoff	5,36	34	5,30
Stickstoff	9,24	4	8,71
	100,24.		

Das Atomgewicht = 4012,5, wurde aus der Sättigungscapacität desselben bestimmt, welche die Formel $NH^3 + C^{46}H^{28}N^2$ oder vielleicht auch $NH^3 + (NH^2 + C^{46}H^{24})$ gibt.

Salzsaures Lophin wird durch Auflösen des Lophins in wenigem siedendem Alkohol, der mit Salzsäure vermischt worden ist, erhalten. Es setzt sich daraus beim Erkalten in runden Körnern ab. Wendet man aber mehr Alkohol an, und vermischt man die siedende Lösung mit siedendem Wasser, so dass sie gerade anfangen will, dadurch gefällt zu werden, so schiesst daraus das Salz beim Erkalten in glänzenden Krystallschuppen an, die mit Wasser abgewaschen werden, worin das Salz unauflöslich ist. Es besteht aus $NH^4Cl + C^{46}H^{28}N^2$.

Das Doppelsalz mit Platin wird erhalten, wenn man die siedenden Lösungen beider Salze in Alkohol vermischt, wo es dann wenige Augenblicke

nachher in blass orangegelben, langen, rhombischen Blättern daraus anschiesst, welche mit Alkohol abgewaschen werden. Das Salz gab 18,3 Procent Platin, nach der Rechnung hätte es 18,72 Procent geben müssen.

Schwefelsaures Lophin wird auf dieselbe Weise erhalten, wie das salzsaure Salz. Es schiesst in glänzenden, länglichen Blättern an; aber man erhält ein Gemenge von einem sauren und einem neutralen Salze. Das Ammoniak in dem Lophin wird durch Sauerstoffsäuren in Ammoniumoxyd verwandelt, wie dies bei diesen Basen gewöhnlich ist. Wasser scheidet das Salz nicht vollständig aus der Alkohollösung ab.

Salpetersaures Lophin wird auf ähnliche Weise erhalten. Es krystallisirt in glanzlosen Schuppen, enthält 2 Atome Krystallwasser, welche beim anfangenden Schmelzen daraus ausgetrieben werden können. Verstärkt man die Hitze, so dass das Salz völlig schmilzt, so entwickeln sich daraus rothe Dämpfe, und nachdem sich diese daraus zu entwickeln aufgehört haben, besteht es aus $46C + 36H + 4N + 4O$, vielleicht $= C^{46}H^{36}N^{2}O + \ddot{\bar{N}}$ oder $= (NH^{2}C^{46}H^{32}O) + \ddot{\bar{N}}$. Giesst man gewöhnliche Salpetersäure auf Lophin, so verwandelt es sich in eine zähe Masse, die sich in Alkohol auflöst und welche salpetersaures Lophin ist. Kocht man es aber damit, so wird das Lophin zersetzt und man erhält einen gelben flüssigen Körper, welcher beim Erkalten erstarrt. Laurent nennt diesen *Nitrilophyle*. Die saure Mutterlauge wird daraus mit Alkohol ausgekocht, und dann bildet er ein orangegelbes, krystallinisches Pulver. Beim

Erhitzen schmilzt er zuerst, und dann fängt er an sich zu sublimiren, aber bald darauf brennt es mit Deflagration ab, wobei viele Kohle zurückbleibt. Er ist fast unlöslich in siedendem Alkohol, welcher jedoch beim Erkalten einige wenige krystallinische Flocken davon absetzt. Von Kalihydrat wird er mit rothbrauner Farbe aufgelöst und durch Wasser daraus mit brauner Farbe wieder niedergeschlagen, worauf er aber beim Waschen gelb wird. Das Waschwasser löst eine Kaliverbindung auf, die mit Säuren einen gelben Niederschlag gibt. Diese Fällungen scheinen Nitrilophyle unverändert zu sein. Nach dem Erhitzen bis zum anfangenden Schmelzen wurde dieser Körper zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	60,00	46	60,52
Wasserstoff	3,14	28	3,07
Stickstoff	15,70	10	15,30
Sauerstoff	21,16	12	21,11

$= C^{46}H^{28}N^{4}O^{3} + 3\ddddot{\bar{N}} = (2\bar{N}H^{2} + C^{46}H^{20}O^{3}) + 3\ddddot{\bar{N}}$. Natürlicherweise kann er auch noch auf andere Weise zusammengesetzt sein. Nach Laurent ist er Lophin, worin 3 Aequivalente Wasserstoff durch 3 Aequivalente $\ddddot{\bar{N}}$ ersetzt sind, d. h. durch 2 Aequivalente Stickstoff und obendrein 12 Atome Sauerstoff. . Dies ist Metalepsie in ihrer krassesten Gestalt.

In krystallisirtem Zustande enthält dieser Körper 3 oder 4 Atome Krystallwasser.

Amarin.

Laurent*) hat ferner einige Worte über eine andere Pflanzenbase angeführt, welche aus Bitter-

*) Journ. de Pharm. et de Ch. VI, 178.

mandelöl durch Ammoniak erhalten werden und welche aus $C^{46}H^{36}N^{4} = NH^{3} + C^{46}H^{30}N^{2}$ bestehen soll. Sie gibt mit Salzsäure $NH^{4}Cl + C^{46}H^{30}N^{2}$, und dieses Salz bildet mit Platinchlorid ein Doppelsalz in gelben Krystallen. Ich entlehne aus einer anderen, im Laufe d. Jahrs herausgekommenen Abhandlung *) folgende Angaben über diese Pflanzenbase: das Bittermandelöl wird in Alkohol aufgelöst, die Lösung mit Ammoniakgas gesättigt und 48 Stunden lang bei Seite gestellt, wobei sie sich mit Krystallen anfüllt. Man setzt nun Wasser hinzu und kocht, damit alles Ammoniak und der grösste Theil des Alkohols davon abdestillirt, worauf man die Flüssigkeit, so lange sie noch heiss ist, mit Salzsäure sättigt, welche Oel und einen krystallinischen Körper daraus abscheidet, von dem die Flüssigkeit noch heiss abgegossen wird. Das Abgeschiedene wird mit mehr siedendem Wasser behandelt und dieses dem vorhin abgegossenen hinzugefügt, worauf man es noch warm mit kaustischem Ammoniak vermischt. Entweder sogleich oder nach einigen Minuten schlägt sich dann Amarin in weissen mikroscopischen Nadeln daraus nieder, die wohl ausgewaschen werden. Dieses Amarin wird wieder in Alkohol, der mit ein wenig Salzsäure versetzt worden ist, aufgelöst und die noch heisse Lösung mit Ammoniak neutralisirt, worauf sie das Amarin beim Erkalten rein und in schönen sechsseitigen Nadeln mit 2 oder 4seitiger Zuspitzung absetzt.

Das Amarin ist farblos, geruchlos und fast

---

*) Comptes rend. mensuels, S. 33.

geschmacklos. Ein feuchtes, geröthetes Lackmuspapier wird dadurch blau. Es kann geschmolzen werden und erstarrt dann krystallinisch. Es lässt sich unverändert sublimiren, ist unlöslich in Wasser, und ziemlich gut in siedendem Alkohol auflöslich, woraus es sich beim Erkalten grösstentheils in Krystallen wieder abscheidet. Es besteht aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	84,20	46	84,56
Wasserstoff	5,97	36	6,04
Stickstoff	9,70	4	9,40.

Durch Sättigen mit Salzsäuregas bildet es ein Oel, welches beim Erkalten zähe wird, so dass es in Fäden gezogen werden kann, aber nachher erstarrt es. Das Salz löst sich wenig in kaltem Wasser, aber gut in Alkohol und in Aether. Es lässt sich unverändert überdestilliren. Das Amarin vereinigt sich mit Brom, wodurch bromwasserstoffsaures Amarin und zugleich eine andere, noch nicht untersuchte Verbindung gebildet werden. Das Doppelsalz mit Platinchlorid, gebildet durch Vermischung von siedenden Alkohollösungen, schiesst beim Erkalten in gelben Nadeln an, welche nach vollendeter Gruppirung eine körnige Masse von unregelmässigen Octaëdern ausmachen. Es enthält 19,6 Procent Platin, nach der Rechnung 19,58 Procent. Das schwefelsaure Salz ist löslich in Wasser und in Alkohol, und wird in kleinen Krystallen angeschossen erhalten. Mit Salpetersäure gibt das Amarin eine weiche, amorphe Masse, die sich in siedendem Wasser auflöst und daraus in mikroscopischen Prismen wieder anschiesst.

Will man neuen Verbindungen einen Namen geben, so muss der Name nicht auf eine solche Eigenschaft hindeuten, welche fast alle Körper derselben Art auszeichnet. Amarin ist also ein höchst schlecht gewählter Name, so dass er gegen einen anderen vertauscht werden muss. Ich schlage vor, diesen Körper *Pikramin* zu nennen, welcher auf bittere Mandeln hindeutet.

Neue Pflanzenbasen aus Naphtalin-Producten.

Ich erwähnte im Jahresberichte 1844, S. 545, Zinin's interessanter Versuche, um aus Laurent's Nitronaphtalase ($= C^{20}H^{14}O + \ddot{N}$) durch Schwefelwasserstoff eine Salzbasis, das Naphtalidam (Naphtalidin), und aus Mitscherlich's Nitrobenzin ($= C^{14}H^{10}O + \ddot{N}$) Anilin hervorzubringen. — Er hat nun seine Versuche *) mit Laurent's Nitronaphtalise ($= C^{20}H^{10}O^5 + \ddot{N}$) (Jahresb. 1844, S. 533) fortgesetzt und eine ähnliche Basis, aber von anderer Zusammensetzung erhalten. Sie bildet sich, wenn man die Nitronaphtalise in Alkohol, der mit Ammoniak gesättigt worden ist, auflöst, wodurch eine tief carminrothe Flüssigkeit entsteht, in welche Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet wird, wodurch sich die Farbe in grünlich Braun verändert. Dann wird die Flüssigkeit in einer Retorte bis zum Sieden erhitzt, wodurch sich Schwefel daraus niederschlägt, und wenn dieser sich abzusetzen aufgehört hat, so wird sie mit Wasser vermischt, dann eine Weile gekocht und siedend filtrirt. Nach dem Erkalten hat sich eine Menge von kupferrothen Nadeln daraus abgesetzt. Auf dem Boden der Retorte bleibt eine weiche,

*) L'Institut, No. 567, S. 376.

fast pechähnliche Masse zurück, welche mehrere Male nach einander mit Wasser ausgekocht wird, welches man jedes Mal siedend davon wieder abfiltrirt, bis sich daraus beim Erkalten keine Krystalle mehr absetzen. Die Krystalle werden nun gesammelt und in siedendem Wasser aufgelöst, aus dem sie dann beim Erkalten rein anschiessen. Sie sind eine Salzbasis, welcher Zinin den übel gewählten Namen *Seminaphtalidam* gegeben hat. Gleichwie ich vorgeschlagen habe, Naphtalidam in Naphtalidin zu verändern, schlage ich vor, diesen Namen in *Naphtidin* zu verändern, im Fall man nicht, zufolge der Zusammensetzung, *Dekatetrylammoniak* vorzieht.

Das Naphtidin schiesst in fast metallisch glänzenden Nadeln von gelber, sich ins Kupferrothe ziehender Farbe an. Es verändert sich nicht in der Luft, verträgt ohne Veränderung + 100°, schmilzt bei + 160°, fängt an sich bei + 200° zu sublimiren, wobei es sich aber grösstentheils zersetzt. In der Luft erhitzt lässt es sich anzünden, und es verbrennt dann mit gelber rusender Flamme und mit dem Geruch nach Naphtalin. Es ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Aether. Die Lösung in Wasser ist gelblich rothbraun. Die Lösungen in Wasser, in Alkohol und in Aether verändern sich beim Zutritt der Luft, sie werden braun und geben dann beim Verdunsten wenig Naphtidin in Krystallen wieder; der grösste Theil davon hat sich in ein braunes Pulver verwandelt, welches bei dem Verdunsten anfängt sich abzusetzen. Dieselbe Verbindung entsteht auch, wenn man das Naphtidin mit Salpetersäure oxydirt.

Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit violett rother Farbe aufgelöst und die Lösung erleidet Monate lang keine Veränderung. Durch einen Zusatz von Wasser erstarrt sie zu einer Masse von weissen, sich ins Rothe ziehenden Krystallen.

Das Naphtidin wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff	75,72	75,47	10	75,79
Wasserstoff	6,33	6,30	10	6,31
Stickstoff	18,00	18,00	2	17,90,

$= NH^3 + C^{10}H^4$ (Dekatetrylammoniak).

Die Salze desselben erhält man am besten auf die Weise, dass man die Base in kaltem Alkohol auflöst und dann sogleich die Säure hinzusetzt, mit welcher die Base verbunden werden soll. Das Salz, welches wenig in Alkohol auflöslich ist, schlägt sich dann krystallinisch daraus nieder. Setzt man die Säure tropfenweise hinzu, so kann man dies so reguliren, dass keine freie Säure in die Flüssigkeit kommt, wodurch das Salz verunreinigt werden könnte. Bei der Vereinigung mit Sauerstoffsäuren verwandelt sich das Ammoniak in Ammoniumoxyd und mit Wasserstoffsäuren in Ammonium, auf gewöhnliche Weise. Die Salze sind farblos, und die Alkohollösung verliert in dem Maasse, als sie sich daraus niedergeschlagen, ihre Farbe.

Das *salzsaure Salz* schlägt sich in Nadeln oder in weissen Schuppen daraus nieder, welche fast silberglänzend sind und sich trocken aufbewahren lassen, die aber in feuchtem Zustand bald braun werden. Es wird bei der trocknen Destillation

zersetzt, ist etwas löslich in Wasser und in Alkohol, aber wenig in Aether. Es wurde analysirt und aus $NH^4 Cl^4 + C^{10} H^4$, d. h. Dekatetryl-Chlorammonium, zusammengesetzt gefunden.

Es bildet mit Platinchlorid ein Doppelsalz, welches ein schwerlösliches, braungelbes Pulver bildet, welches 34,59 Proc. Platin enthält. Mit Quecksilberchlorid wird ein leicht lösliches Doppelsalz erhalten, welches in glänzenden Schuppen anschiesst.

Das *schwefelsaure Salz*, erhalten auf die angegebene Weise und getrocknet bei + 100° ist ein mattes, weisses Pulver, welches sich in Wasser auflöst, aber in dieser Lösung beim Verdunsten braun wird und braune Blätter absetzt. Das Salz wurde mit Genauigkeit analysirt und aus $NH^4 \ddot{S} + C^{10} H^4$ d. h. schwefelsaurem Dekatetryl-Ammoniumoxyd zusammengesetzt gefunden.

Das *phosphorsaure Salz* schlägt sich in glänzenden Schuppen nieder, ist wenig löslich sowohl in Wasser als auch in Alkohol und krystallisirt daraus ohne zersetzt zu werden.

Das *oxalsaure Salz* schlägt sich kalt in Gestalt eines weissen Krystallpulvers nieder. Aus einem warmen Gemische setzt es sich in weissen glänzenden Blättern ab.

Pflanzenbasen aus der Eschscholtzia californica.

Walz*) hat bei der Analyse der Eschscholtzia californica drei neue vegetabilische Salzbasen entdeckt, welchen er noch keine Namen gegeben hat.

1. *Pflanzenbase, welche rothe Salze gibt*, wird auf folgende Weise erhalten: die trockne Wurzel wird vollständig mit einem Gemenge von

*) Jahrb. f. pract. Pharm. VIII, 223.

Essigsäure und Wasser ausgezogen, die rothe Lösung verdunstet, bis sie das vierfache Volum von der angewandten Wurzel hat, filtrirt, wenn es erforderlich ist, und mit Ammoniak gefällt. Der Niederschlag, welcher eine eigenthümliche violette Farbe hat, wird wohl ausgewaschen, gelinde ausgetrocknet und dann mit Aether ausgezogen. Die Aetherlösungen werden vermischt und Salzsäuregas hineingeleitet, so lange dadurch ein hochrother Niederschlag hervorgebracht wird, den man auf ein Filtrum nimmt und mit Aether abwäscht. Darauf löst man ihn in Wasser, welches unter Abscheidung von Harz eine blutrothe Lösung bildet, aus welcher die Basis mit Ammoniak niedergeschlagen wird, die man wieder in Aether auflöst und mit Salzsäure daraus niederschlägt, von der sie dann wieder mit Ammoniak abgeschieden und mit Wasser ausgewaschen wird. Wenn dieses dann farblos und geschmacklos durchgeht, so ist die Base rein, sonst muss die obige Behandlung damit wiederholt werden. So gereinigt bildet sie ein grauweisses, sich ins Violette ziehendes Pulver, welches mit allen Säuren hochrothe, krystallisirende Salze gibt.

2. *Farblose, scharfe, in Aether lösliche Pflanzenbase.* Diese wird aus der Pflanze selbst auf ähnliche Weise durch Essigsäure und Wasser ausgezogen und dann durch Ammoniak niedergeschlagen. Sie wird mit Ammoniak-haltigem Wasser gewaschen, so lange dieses noch eine Farbe davon annimmt. Nach diesem Auswaschen wird sie getrocknet und in Aether aufgelöst, wobei noch mehr von einem färbenden Stoff ungelöst zurückbleibt. Der Aether wird wieder abdestil-

lirt, der Rückstand in Essigsäure aufgelöst und aus dieser Lösung durch Ammoniak niedergeschlagen, womit der Niederschlag digerirt wird. Der gewaschene Niederschlag wird in einer Säure aufgelöst, mit Thierkohle behandelt, filtrirt und von Neuem ausgefällt. Diese Basis ist dann ein weisses, geschmackloses, in Wasser unlösliches Pulver, welches sich in Alkohol und in Aether auflöst und in diesen Lösungen einen sehr bitteren Geschmack hat. Sie gibt farblose Salze, welche einen bitteren und zugleich scharfen Geschmack haben.

3. *Farblose, bittere, in Wasser lösliche Pflanzenbase, welche durch Schwefelsäure violett wird.* Wird aus den Flüssigkeiten erhalten, woraus die beiden vorhergehenden Basen ausgefällt, so wie auch aus dem Wasser, womit sie ausgewaschen wurde. Nachdem diese gesammelt und genau mit Essigsäure neutralisirt worden sind, wird die Pflanzenbase daraus durch Eichengerbsäure niedergeschlagen, der gewaschene und getrocknete Niederschlag in Alkohol von 0,840 specif. Gewicht aufgelöst, die Lösung mit Kalkhydrat digerirt, dann die Flüssigkeit abgegossen und das Hydrat mit mehr Alkohol digerirt, so lange eine neue Portion Alkohol noch etwas daraus auflöst. Die Alkohollösungen, welche alkalisch reagiren, werden vermischt und Kohlensäuregas hineingeleitet, so lange sich noch etwas dadurch niederschlägt. Dann wird der kohlensaure Kalk abfiltrirt, der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit siedendem destillirtem Wasser ausgezogen, worin ungelöst zurückbleibt, was von den beiden vorhergehenden Basen noch eingemengt

sein konnte. Was das Wasser nun ausgezogen hat, ist ein wenig gefärbt. Die Lösung wird bis zur Trockne verdunstet und der Rückstand in Aether aufgelöst, welcher das Färbende ungelöst zurücklässt. Beim Verdunsten des Aethers schiesst die Basis daraus an. Beim gelinden Erhitzen fliesst sie wie ein Harz zusammen. In diesem Zustande ist sie ziemlich löslich in Wasser und diese Lösung hat einen starken, widrig bitteren Geschmack. Walz führt an, dass die Basis aus einer concentrirten Lösung in Wasser durch Ammoniak in weissen Flocken reichlich gefällt wird. Dies verhält sich wie mit einem Salz, und es sieht danach aus, als enthielte die so bereitete Base noch eine Säure, von der sie durch das Ammoniak abgeschieden würde, wodurch sie sich aber nicht niederschlägt, so lange die Lösung so verdünnt ist, dass die freigemachte Base darin aufgelöst bleiben kann. Sie löst sich in Alkohol und in Aether, und die Lösungen darin haben denselben Geschmack, wie die Lösung in Wasser. Mit Säuren bildet sie leichtlösliche Salze, welche die charakteristische Reaction haben, dass sie, selbst wenn die Lösung nur 1 Procent davon enthält, durch hinzugesetzte Schwefelsäure eine prächtig violette Farbe annehmen.

Walz verspricht, in Zukunft genauere Bestimmungen über diese Basen mitzutheilen.

Allgemeine Bestandtheile der Pflanzen. Stärke.

Blondeau de Carolles*) hat die Wirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Kartoffelstärke untersucht und hat gefunden, dass sie damit zwei Stärke-Schwefelsäuren gibt.

---

*) Revue scientif. et industr. XV, 69.

Nachdem die Stärke durch Behandlung mit Aether und darauf mit Alkohol gehörig von Fett befreit und dann im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet worden ist, wird sie mit concentrirter Schwefelsäure zusammen gerieben, wodurch sich die Stärke, ohne sich zu schwärzen und ohne die Schwefelsäure zu zersetzen, in einen so steifen Kleister verwandelt, dass er bei dem Reiben kräftigen Widerstand leistet. Die Masse nimmt dabei einen eigenen Geruch an. Lässt man sie dann 36 Stunden lang stehen, so ist sie dünnflüssig geworden. Wird die Masse gleich nach der Bildung und wenn sie noch steif ist mit Wasser angerührt, und dieses saure Wasser mit kohlensaurem Baryt, Kalk oder Bleioxyd gesättigt, so wird die freie Schwefelsäure abgeschieden, während ein Salz von Stärkeschwefelsäure in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt.

Dasselbe geschieht mit dem Gemische, nachdem es nach 36 Stunden flüssig geworden ist.

Das Bleisalz wurde vorzugsweise zu der Untersuchung angewandt. Die Lösung desselben im Wasser verhielt sich von beiden Säuren gleich. Nach dem Verdunsten in gelinder Wärme bis zu einem gummiähnlichen Liquidum wurde es über Schwefelsäure in den luftleeren Raum gebracht, wodurch es Krystallisations-Punkte bekam, von denen farblose Nadeln strahlenförmig ausgingen, aber das Ganze krystallisirte nicht, sondern es bildete einen gelben dicken Syrup, welcher zuletzt zu einer weissen Masse erhärtete, die fest an dem Glase haftete. Bei der trocknen Destillation blähte sich das Salz wie ein Schwamm auf, stiess dann saure Dämpfe aus, welche die Augen

reizten, und welche Melsen's Essigschwefelsäure sein sollen.

Das Salz von der ersten dicken Masse wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	28,31	36	28,88
Wasserstoff	5,00	76	5,06
Sauerstoff	40,00	36	40,48
Schwefelsäure	11,05	2	10,72
Bleioxyd	15,40	1	14,92.

Das Salz von der flüssigen Masse wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	24,98	24	25,27
Wasserstoff	4,48	52	4,56
Sauerstoff	35,84	24	36,48
Schwefelsäure	14,11	2	14,10
Bleioxyd	19,62	1	19,59

Die Formel für das erste Salz $= C^{56} H^{72} O^{30} \ddot{S} + \dot{Pb} \ddot{S} + 2\dot{H}$.

Die Formel für das zweite Salz $= C^{24} H^{48} O^{24} \ddot{S} + \dot{Pb} \ddot{S} + \dot{H}$.

Der Bleioxydgehalt wurde durch Fällung bestimmt, wozu 0,196 Gr. von dem einen und 0,401 Gr. von dem anderen Salz mit Schwefelsäure zersetzt wurden; aber diese Quantitäten sind zu gering, als dass sie zuverlässige Resultate geben könnten. Die Quantität der Schwefelsäure scheint so wenig wie die des Wassers besonders bestimmt worden zu sein, sondern sie sind ganz einfach ein Product der Rechnung, ohne Controle.

Das Kalksalz der letzteren Säure wurde ebenfalls untersucht. Es wurde beim Austrocknen klar und wie ein erhärtetes Gummi. Die Formel für die Zusammensetzung desselben wurde ganz dieselbe, man braucht nur Ṗb in dem Bleisalze gegen Ċa zu vertauschen.

Diese Versuche beweisen unwidersprechlich die Existenz einer Stärkeschwefelsäure, aber auch nichts mehr. Sie sind ohne alle Kritik ausgeführt worden. Blondeau nimmt an, dass die ganze Stärkemasse sich mit der Schwefelsäure vereinigt hätte. Er fand, dass sich in dem Syrup ein krystallisirendes Salz bildete, welches er nicht daraus abzuscheiden versuchte. Man kann als ausgemacht annehmen, dass Dextrin durch die Schwefelsäure aus der Stärke gebildet wurde, und dass alles, was sich von diesem Dextrin nicht mit der Schwefelsäure chemisch vereinigte, neben dem Bleisalze aufgelöst blieb und bei seiner Analyse mit diesem gemengt erhalten und dadurch die Ursache wurde, dass nur ein Theil von der Masse in Krystallen anschoss. Hätte er alle 2 Stunden eine Probe von der gemengten Masse genommen und analysirt, so würde er in 36 Stunden 18 verschiedene Säuren, d. h. Dextrin mit stärke- oder richtiger dextrin-schwefelsaurem Bleioxyd in 18 verschiedenen Verhältnissen erhalten haben. Hätte er versucht, die Auflösung des Bleisalzes durch Schwefelwasserstoff zu zersetzen, und aus der Lösung das Dextrin durch Alkohol niederzuschlagen, so ist es wahrscheinlich genug, dass er die Dextrinschwefelsäure frei davon in dem Alkohol aufgelöst erhalten, und damit dex-

trinfreie Salze für die Analyse hätte darstellen können.

Auf diesen losen Grund baut er dann theoretische Ansichten, welche die Isomerie der Stärke- und Zuckerarten betreffen, die aber im Uebrigen ganz verständig sind. Nach seinen Ansichten sind sie polymerische Modificationen, worin er sie alle als bestimmte Multipla von C + 2H + O annimmt, so dass der Milchzucker diese 6 Mal, der Traubenzucker 18 Mal, der Rohrzucker 24 Mal und die Stärke 36 Mal enthält.

Persoz *) hat bemerkt, dass die Stärke mit concentrirter Essigsäure gekocht werden kann, ohne dass sie sich auflöst oder verändert. Kocht man sie aber mit einer verdünnten Essigsäure, so geht sie in Traubenzucker über. Auch Rohrzucker wird auf diese Weise in Traubenzucker verwandelt.

Arrow-Root.

Oswald **) gibt an, dass wenn die Stärke von Maranth arundinacea, welche im Handel gewöhnlich Arrow-Root genannt wird, mit Kartoffelstärke verfälscht ist, was sehr gewöhnlich der Fall sein soll, dies dadurch erkannt werden kann, dass, wenn man 10 Gran von der Stärke mit 1 Unze Wasser kocht und während des Kochens ein wenig Salzsäure hinzusetzt, ein reizender an Ameisensäure erinnernder Geruch entsteht, welcher nicht mit reinem Arrow-Root hervorgebracht wird.

Zucker.

In Rücksicht auf die Bereitung des Raffinade-Zuckers aus rohem Zucker mit dem möglichst

*) Comptes rendus.

**) Archiv d. Pharm. XI.

grössten Vortheil hat Schützenbach*) umständliche Vorschriften mitgetheilt, welche die gewöhnlich ausgeführte Zucker-Raffinations-Methode gänzlich abändern. Ihr Zweck besteht darin, dass die Verwandlung des krystallisirenden Zuckers in Syrup verhindert wird. Das Verfahren scheint sehr zweckmässig ausgedacht zu sein und soll auch schon an mehreren Orten mit Vortheil angewandt werden. Da dieser Gegenstand ganz in dem Bereiche der Technologie liegt, so muss ich hier auf Schützenbach's Abhandlung verweisen.

Baumann**) hat gezeigt, dass die bekannte rothe Färbung, welche der Zucker mit Arseniksäure hervorbringt, von einer Huminbildung herrührt, und dass die Arseniksäure in verdünntem Zustande ganz dieselbe Veränderung bewirkt, wie andere Säuren. Seine Versuche wurden mit Inulin angestellt, welches durch die Säure zuerst in Zucker überging, und dann in Humin, indem zuerst eine rosenrothe, dann dunkelrothe und zuletzt die gewöhnliche schwarzbraune Färbung entstand. Er hat auch das Verhalten der Zuckerarten zu einigen Metallsalzen verglichen, wobei sich jedoch nichts eigentlich Neues herausgestellt hat.

Zucker mit Kalihydrat.

Gottlieb***) hat unter Redtenbacher's Leitung die Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat auf Zucker untersucht. Es wurden 3 Theile krystallisirtes Kalihydrat geschmolzen und 1 Theil Zucker hineingerührt; unter Entwicklung von Wasserstoffgas wurde die Masse braun, indem sie an-

*) Journ. f. pract. Chem. XXXIII.

**) Archiv d. Pharm. XXXVII, 47 und 262.

***) Ann. d. Chem. und Pharm. LII, 121.

fangs nach angebranntem Zucker roch und darauf einen mehr aromatischen Geruch annahm. Nach einigen Minuten nahm die heftige Gasentwickelung ab, die Masse wurde dickflüssig, blähte sich auf, und wurde zuletzt steif und farblos oder nur gelblich. Nach dem Auflösen der Masse in Wasser wurde durch Uebersättigen mit Schwefelsäure Kohlensäuregas entwickelt und saures oxalsaures Kali niedergeschlagen. Die davon abgegossene Flüssigkeit gab bei der Destillation ein saures Destillat, welches Ameisensäure, Essigsäure und eine neue Säure enthielt, welche er *Metacetonsäure* nennt, aus dem Grunde, weil sie auch aus Metaceton bereitet werden kann, wie ich weiter unten anführen werde. Das Destillat wurde im Sieden mit Quecksilberoxyd im Ueberschuss gesättigt, wodurch die Ameisensäure zerstört wurde. Die Quecksilberoxydlösung wurde durch Schwefelwasserstoff zersetzt, und die saure Flüssigkeit mit Natron gesättigt und dann zur Krystallisation verdunstet, wodurch krystallisirtes essigsaures Natron erhalten wurde und eine Mutterlauge von metacetonsaurem Natron, aus welcher der grösste Theil von dem essigsauren Natron durch Krystallisation ausgeschieden werden konnte, weil das metacetonsaure Salz sehr schwierig krystallisirt. Aus diesem wurde die Metacetonsäure durch Destillation mit Schwefelsäure erhalten. Die freie Säure hat in ihren physischen Eigenschaften eine solche Aehnlichkeit mit der Essigsäure, dass sie durch den Geruch und Geschmack schwierig von einander unterschieden werden können.

Metacetonsäure.

Die Zusammensetzung dieser Säure wurde durch die Analyse des Silbersalzes bestimmt, was erhal-

ten wurde, als er die heisse Lösung des Natronsalzes mit einer gleich heissen Lösung von neutralem salpetersauren Silberoxyd vermischte, wobei ein wenig Silber reducirt wurde. Die noch beiss filtrirte Flüssigkeit setzte beim Erkalten das metacetonsaure Silberoxyd in glänzenden, weissen, schweren Körnern ab, welche unter einem Mikroscope sich aus strahlig zusammengehäuften Krystallen bestehend zeigten. Durch Verdünstung der Mutterlauge wird noch ein wenig mehr davon erhalten. Dieses Salz ist wenig empfindlich gegen Licht, so dass es sich in festem Zustande nicht schwärzt, wenn man es mehrere Wochen lang demselben aussetzt. Aber bei + 100° fängt es an durch die Wärme zersetzt zu werden, indem es braun wird. Es schmilzt dann und verbrennt sehr ruhig. Es wurde zusammengesetzt gefunden (C = 75,84) aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	19,76	6	20,05
Wasserstoff	2,74	10	2,74
Sauerstoff	13,54	3	13,24
Silberoxyd	63,97	1	63,96

$= \dot{A}g\, C^6 H^{10} O^3$. Die wasserhaltige Säure ist $= \dot{H} + C^6 H^{10} O^3$.

Fällt man das Gemenge von essigsaurem und metacetonsaurem Natron mit salpetersaurem Silberoxyd, so erhält man, wenn dies warm geschieht, beim Erkalten ein Silbersalz, welches in glänzenden Dendriten anschiesst, und welches weder dem essigsauren noch dem metacetonsauren Silberoxyd ähnlich aussieht. Bei der Analyse zeigte sich dasselbe aus gleichen Atomgewichten von diesen beiden Silbersalzen zusammengesetzt.

Ein einziges Mal wurde ein Natron-Doppelsalz angeschossen erhalten, aber es konnte dann nicht wieder hervorgebracht werden.

Da das Metaceton (Jahresb. 1837, S. 333) ebenfalls durch Kali aus Zucker hervorgebracht wird, so hielt Gottlieb die Bildung der Säure bedingt durch eine Oxydation auf Kosten des Wassers, in Folge des Vereinigungstreben des Kali's zu der Säure. Er bereitete daher Metaceton, vermischte es mit einer Lösung von zweifach-chromsaurem Kali und destillirte. Im ersten Augenblicke erhitzte sich das Gemische mit heftiger Entwickelung von Kohlensäuregas, so dass ein geräumiges Gefäss erforderlich ist, wenn nicht die Masse übersteigen soll. Nachdem diese nachgelassen hatte, fand die Destillation ruhig statt, und das Destillat war ein Gemenge von Metacetonsäure und Essigsäure, und gab ganz dieselben Producte, wie durch die Destillation der Kalimasse erhalten worden waren, und welche ausserdem noch besonders mit Genauigkeit analysirt wurden.

Das Metaceton ist $= C^6 H^{10} O$, und es ist also klar, dass die Metacetonsäure durch Aufnahme von 2 Atomen Sauerstoff daraus gebildet wird. Aber das Metaceton ist eine isomerische Modification vom Oenyloxyd (Jahresb. 1840, S. 582), und es wäre daher vielleicht besser, den zusammengesetzten Namen Metacetonsäure gegen *Oenylsäure* zu vertauschen. Auch verdient es untersucht zu werden, mit dieser Säure durch Schwefelsäure und Zink oenylschwefelsaures Zinkoxyd hervorzubringen.

Mit Aceton konnte auf ähnliche Weise keine Metacetonsäure erhalten werden.

Saft des Zuckerrohrs.

Casaseca *) hat an Ort und Stelle den Saft von dem Zuckerrohr untersucht, welches auf Cuba in der Nachbarschaft von Havanna gebaut wird. Der ausgepresste Saft enthält in 100 Theilen:

Rohrzucker	20,94
Kochsalz und Gyps	0,14
Organische Körper, die nicht Zucker sind	0,12
Wasser	78,80

Der Saft ist klar, fast farblos mit einem geringen Stich ins Gelbe. Dieses Resultat stimmt sehr nahe mit Peligot's Analyse (Jahresb. 1841, S. 542) überein; aber das Zuckerrohr auf Cuba gibt nicht mehr als 45 bis 57 Proc. Saft, und es enthält 16,4 Proc. Faser, während Peligot in dem Otaheitischen Zuckerrohr nur 10 Proc. Faser fand. Aber Peligot nahm dabei an, dass das Zuckerrohr nur Faser und Saft enthalte, welchen Irrthum Casaseca berichtigt, indem die ausgepresste Masse vieles Andere, als Faser, enthält, was das ausmacht, was man Bagasse nennt.

Zuckergehalt in den Runkelrüben.

Hermann **) hat eine vergleichende Untersuchung über den Zuckergehalt in den weissen schlesischen Runkelrüben und in der gelben, platten Varietät davon, welche den grösseren Theil ihrer Wurzel über der Erde hat, ausgeführt. Die ersteren enthielten bei einem Gewicht von der Wurzel, welches betrug

6 Unzen	=	11,4 Proc.	Zucker
13 „	=	9,43 „	„
23 „	=	9,55 „	„
45 „	=	7,43 „	„

*) Ann. de Ch. et de Phys. XI, 39.

**) Journ. für pract. Chem. XXXIII, 246.

Die gelben, platten enthielten dagegen bei einem Gewicht von

16 Unzen = 5,86 Proc. Zucker
40 „ = 5,10 „ „

Die letzteren sind also bedeutend weniger zuckerhaltig, aber vortrefflich geeignet als Futter für Rindvieh.

Probe auf den Zuckergehalt in einer Flüssigkeit.

Barreswil *) hat folgende Probe auf den Zuckergehalt in einer Lösung angegeben, welche nach vorhergegangener Prüfung brauchbar gefunden und von dem Conseil d'administration mit 1000 Franken und mit einer silbernen Medaille belohnt worden ist. Man löst weinsaures Kupferoxyd in kaustischem Kali und bestimmt genau wie viel Oxyd ein bestimmtes Volum von dieser Lösung enthält. Diese Lösung ist dann die Probeflüssigkeit, welche in einer verschlossenen Flasche unverändert aufbewahrt werden kann. Hat man eine Lösung von Zucker, welche Rohrzucker, Fruchtzucker oder Traubenzucker enthält, so werden zwei Proben gemacht. Man giesst ein bestimmtes Volum von der Probeflüssigkeit in ein Gefäss von Glas oder Porcellan, fügt noch mehr kaustisches Kali hinzu, um die Operation zu beschleunigen, und erhitzt bis nahe zum Sieden. Daneben wird eine Portion von der zuckerhaltigen Flüssigkeit, welche geprüft werden soll, in einer graduirten Röhre gemessen, und zwar eine grössere als erforderlich ist, um alles Kupferoxyd zu Oxydul zu reduciren. Davon wird nun so lange aus der Röhre in die Probeflüssigkeit getropft, als sich aus dieser noch Oxydul niederschlägt, mit der Vor-

*) Journ. de Pharm. et de Ch. VI, 301.

sieht, welche bei dieser Probe erforderlich ist, dass man nämlich genau den Punkt beobachtet, wo die Fällung beendigt ist, und er findet statt, wenn ein Tropfen keine gelbe Wolke mehr bildet. — Man sieht dann, wieviel von der Lösung in der graduirten Röhre noch übrig ist, und berechnet nach der bekannten Quantität von dem zu Oxydul reducirten Kupferoxyd die Quantität von Zucker nach einem Tarif, welcher jedoch in dem citirten Journal nicht mitgetheilt worden ist. Was dann Kupferoxydul abgeschieden hat, ist Fruchtzucker oder Traubenzucker. Der Rohrzucker fällt es nicht eher, als bis er in Fruchtzucker verwandelt worden ist. Dies geschieht auf die Weise, dass eine andere abgemessene Portion mit hinzugesetzter Schwefelsäure gekocht wird, worauf man diese mit Alkali wieder gesättigt auf ähnliche Weise anwendet, wo sie dann eine Fällung von Kupferoxydul bewirkt, sowohl in Folge des primitiven als auch des neu gebildeten Fruchtzuckers, dessen Quantität bekannt wird, wenn man die zuerst erhaltene Quantität Oxydul davon abzieht.

Die Probe kann nicht angewandt werden, wenn die Flüssigkeit Dextrin, Stärke oder andere Stoffe enthält, welche Kupferoxyd reduciren.

Mannazucker und Mannitschwefelsäure.

Ueber den Mannazucker und über eine damit hervorgebrachte gepaarte Schwefelsäure haben wir zwei verschiedene Untersuchungen erhalten.

Favre*) hat den Mannazucker analysirt und die Zusammensetzung desselben, übereinstimmend mit älteren Analysen, richtig angegeben $= C^6H^{14}O^6$ gefunden.

*) Ann. de Ch. et de Phys. XI, 71.

Um das Atomgewicht dafür zu bestimmen, erhitzte er eine Lösung von mit Ammoniak vermischtem essigsauren Bleioxyd bis fast zum Sieden, setzte dann eine concentrirte warme Lösung von Mannazucker hinzu, so dass das Bleisalz im Ueberschuss blieb. Dadurch entstand kein Niederschlag. Das Gefäss wurde verschlossen und erkalten gelassen, wobei sich dann daraus eine Verbindung von Bleioxyd mit Mannazucker in feinen, perlmutterglänzenden Schuppen absetzte, welche in einer kohlensäurefreien Atmosphäre auf ein Filtrum genommen und dann ausgepresst wurden, ohne weiter gewaschen zu werden, weil sie durch Waschen zersetzt werden. Darauf wurden sie mit dem Filtrum über kaustischer Kalkerde in einem luftleeren Raume getrocknet; nachher wurden sie vom Filtrum genommen und ferner über Schwefelsäure getrocknet, während sie dabei allmälig bis zu + 130° erhitzt wurden, wodurch sich sichtbar Wasser entwickelte und die Verbindung gelb wurde.

Der Bleioxydgehalt darin variirte bei 5 Versuchen zwischen 75,0 und 75,46 Proc. Der Verbrennungs-Versuch gab:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff	12,19	12,12	6	12,16
Wasserstoff	1,70	1,67	10	1,69
Sauerstoff	10,79	10,82	4	10,81
Bleioxyd	75,32	75,39	2	75,34.

Diese Versuche stimmen also völlig mit $2\dot{Pb} + C^6H^{10}O^4$ überein, woraus folgt, dass der krystallisirte Mannazucker $= 2\dot{H} + C^6H^{10}O^4$ ist.

Durch Waschen mit kaltem Wasser wurde diese Bleioxyd-Verbindung langsam zersetzt, indem sich Mannazucker mit weniger Bleioxyd in der Flüs-

sigkeit auflöste und eine Verbindung mit mehr Bleioxyd gebildet wurde. Wird sie aber mit siedendem Wasser behandelt und dieses siedend abfiltrirt, so schiesst daraus beim Erkalten die erstere Verbindung an, während Mannazucker mit weniger Bleioxyd aufgelöst bleibt. Er fand darin 67,9 Proc. Bleioxyd, was sich nicht sehr von $3\dot{Pb} + 2C^6H^{10}O^4$ entfernt, welches 69,5 Proc. Bleioxyd enthält. Aber es kann doch schwerlich als eine bestimmte Verbindung angesehen werden, sondern es ist vielmehr ein Gemenge von $\dot{Pb}C^6H^{10}O^4$ mit $\dot{Pb}^2C^6H^{10}O^4$. Wenn siedendes Wasser nichts mehr auflöst, so ist der Rückstand eine Verbindung aus $3\dot{Pb} + C^6H^{10}O^4$, welche bei der Analyse gab:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff	8,88	8,76	6	8,83
Wasserstoff	1,29	1,19	10	1,22
Sauerstoff	7,95	7,70	4	7,84
Bleioxyd	81,88	82,45	3	82,11.

Aus allen diesen Verbindungen wurde, wenn man sie durch Schwefelwasserstoff zersetzte, der Mannazucker unverändert wieder erhalten.

Der Mannazucker vereinigt sich mit anderen Basen; aber da diese Verbindungen nicht krystallisiren, so können sie nicht zu analytischen Bestimmungen angewandt werden. Er verträgt das Sieden mit überschüssigem kaustischem Kali, aber er gibt bei der trocknen Destillation mit Kali oder Kalk Metaceton, gleichwie Zucker, aber ohne Einmengung von Aceton. Auch hat er nach diesen Versuchen von Favre eine solche Zusammensetzung, dass zu dieser Bildung nur erforderlich ist, dass Wasser und 3 Atome Sauerstoff abge-

schieden werden. Ist Favre's Ansicht richtig, so muss er bei der Destillation mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali ebenfalls Metacetonsäure geben, weil er das Radical dieser Säure enthält. Der Mannazucker schmilzt bei + 166°, ohne sein Gewicht zu verringern, worauf er bei + 162° krystallinisch erstarrt. Er reducirt sehr rasch Silberoxyd.

Mit Schwefelsäure vereinigt sich der Mannazucker zu einer gepaarten Säure, unter Entwickelung von Wärme, aber ohne dass er sich dabei färbt. Sobald er völlig darin aufgelöst ist, wird die Masse mit Wasser verdünnt, mit Kreide gesättigt, filtrirt, und mit essigsaurer Baryterde vermischt, um die Flüssigkeit von der Schwefelsäure des aufgelösten Gypses zu befreien.

Aus der filtrirten Lösung wird dann ein basisches Bleisalz niedergeschlagen, indem man dreifach-basisches essigsaures Bleioxyd hineintropft. Der Niederschlag wird mit siedendem Wasser so lange gewaschen, als das Waschwasser noch Spuren von essigsaurem Bleioxyd mitführt.

So ausgewaschen ist dieses basische Salz weiss, unlöslich in Wasser, leicht löslich in sehr verdünnten Säuren, ohne dass sich dabei Kohlensäuregas entwickelt und ohne schwefelsaures Bleioxyd ungelöst zurückzulassen, was sich aber doch darin beim Kochen der Lösung bildet. Das Salz enthält nach Favre keine Spur von Essigsäure.

Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff	5,98	6,09	6	6,91
Wasserstoff	0,85	0,79	10	0,83
Sauerstoff	1,30	1,36	4	1,97
Schwefelsäure	13,30	12,91	2	13,37
Bleioxyd	88,17	87,85	4	87,82,

$= 2\dot{P}b^2\ddot{S} + C^6H^{10}O^4$.

Wird dieses Salz durch Schwefelwasserstoff zersetzt, so erhält man die Säure in der Lösung, welche sich im Exsiccator concentriren lässt, aber nicht das Sieden verträgt, indem hierbei Schwefelsäure frei wird. Die concentrirte Säure fällt nicht die Salze von Baryt oder Kalk, was aber nach dem Kochen stattfindet.

Ueber diese Säure werden fortgesetzte Versuche versprochen.

Aehnliche Versuche über diese Säure sind gleichzeitig von Knop und Schnedermann *) in Göttingen angestellt worden. Auch diese analysirten den Mannazucker und fanden dessen Zusammensetzung am besten mit der längst angenommenen Formel übereinstimmend.

Die Mannitschwefelsäure brachten sie auf dieselbe Weise, wie Favre, hervor, sättigten die Lösung theils mit kohlensaurem Baryt und theils mit kohlensaurem Bleioxyd, brachten damit neutrale Salze von Kali, Natron, Baryt und Bleioxyd hervor und analysirten alle diese, sowohl durch Verbrennung als auch durch Bestimmung des Gehalts an Basis darin. Bei allen diesen Analysen, von denen ich als Beispiel nur die Zahlen von einer anführen will, wurde die Zusammensetzung der Formel $2\dot{R}\ddot{S}^2 + C^8H^{14}O^6$ oder $2\dot{R}\ddot{S} + C^8H^{14}O^6\ddot{S}^2$ entsprechend gefunden.

Die Analyse des Kalisalzes gab:

---

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. LI, 132.

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	14,13	8	13,44
Wasserstoff	2,40	14	1,95
Sauerstoff	40,64	18	40,24
Schwefel	17,45	4	17,99
Kali	25,38	2	26,30.

Allerdings hinkt das Resultat der Rechnung etwas, was auch bei den übrigen Analysen der Fall ist. Aber es ist klar, dass ihre Resultate mit denen von Favre unvereinbar sind. Da es nicht zu vermuthen ist, dass auf der einen Seite in den Analysen ein Fehler begangen worden ist, so muss die Ursache in einem dabei stattgefundenen, auf irgend einer Seite nicht beobachteten Umstande gesucht werden. Vergleicht man in diesen Analysen die Kohlenstoffgehalte mit dem Schwefelsäuregehalte, so ergibt es sich, dass in Favre's Salze 100 Theile Kohlenstoff 222,5 Th. Schwefelsäure, und in Knop's und Schnedermann's Salze 423,33 Th. Schwefelsäure entsprechen, was nicht völlig doppelt so viel ist. Dann liegt die Frage zu beantworten vor: gibt nicht der Mannazucker mit Schwefelsäure zwei Säuren, in welchen die eine doppelt so viel Schwefelsäure wie die andere enthält, und von denen Favre, durch die von ihm angewandte Bereitungsmethode des basischen Bleisalzes nur die eine, und Knop und Schnedermann ein Gemenge von beiden, aber die Schwefelsäure-haltigere in einem überwiegenden Verhältnisse erhalten haben, woraus das Hinkende in der Uebereinstimmung zwischen Rechnung und directem Resultat folgen könnte?

Die Letzteren nehmen auf den Grund ihrer Versuche an, dass die Zusammensetzung des Manna-

zuckers mit $C^8H^{18}O^8$ und wahrscheinlich mit $\dot{H} + C^8H^{16}O^7$ ausgedrückt werden müsse. Aber hierzu haben alle mit dem Mannazucker angestellten Analysen ungefähr $\frac{1}{8}$ Proc. Kohlenstoff zu viel gegeben, und dagegen einen Wasserstoffgehalt, welche der alten Formel entspricht.

Mannitschwefelsaures Kali wird erhalten, wenn man die Lösung des Bleisalzes genau mit schwefelsaurem oder kohlensaurem Kali ausfällt. Es trocknet dann zu einer gummiähnlichen, gesprungenen Masse ein. Das *Natronsalz* verhält sich eben so. Das *Ammoniumoxydsalz* wird leicht beim Eintrocknen zersetzt, aber es ist den vorhergehenden ähnlich. Das *Barytsalz* kann durch vorsichtige Verdunstung in körnigen Krystallen angeschossen erhalten werden, wobei sich aber leicht schwefelsaurer Baryt bildet. Am besten ist es, eine warme Lösung mit warmem Alkohol bis zur anfangenden Fällung zu vermischen, worauf es beim Erkalten in Gestalt von Körnern anschiesst. In der Hitze des Wasserbades wird es braun. Das *Bleioxydsalz* krystallisirt nicht, sondern es wird gummiähnlich, aber es zersetzt sich noch leichter als das Barytsalz. Durch Alkohol wird es in öläbnlichen Tropfen abgeschieden, welche im luftleeren Raume zu einer durchscheinenden, gelblichen, in der Luft wieder zerfliessenden Masse eingetrocknet werden können. Die *Salze von Kupferoxyd* und von *Silberoxyd* sind eben so leicht löslich, werden aber noch leichter zersetzt.

Inzwischen wird eine wiederholte Untersuchung nothwendig.

Mannazucker in verschiedenen Pflanzen.

Knop und Schnedermann *) haben ferner den Mannazucker in Agaricus piperatus gefunden, worin er in grosser Menge enthalten ist. Stenhouse **) hat ihn in folgenden Seegewächsen gefunden: Laminaria saccharina, worin 12,15 Proc. enthalten sind, so dass er mit Vortheil daraus bereitet werden kann; Laminaria digitata und Halydris siliquosa enthalten 5 bis 6 Proc.; Rhodomenia palmata enthält 2 Proc.; Fucus vesiculosus enthält 1—2 Proc. Alaria esculenta, Fucus serratus und Fucus nodosus enthalten ihn ebenfalls.

Riegel ***) hat ihn in Cantharellus esculentus und in der Clavellaria coralloides gefunden.

Mannazucker ist nicht in den Quecken enthalten.

Dagegen hat Stenhouse †) angegeben, dass der in Nadeln krystallisirende Körper, welchen Pfaff mit siedendem Alkohol aus dem Wasserextracte der Wurzel von Triticum repens ausgezogen hatte, nicht Mannazucker ist, sondern ein saures Kalisalz, welches er für saures oxalsaures Kali hält.

Gummi und Pflanzenschleim.

Schmidt ††) hat in Giessen eine sehr aufklärende Arbeit über Gummi und Pflanzenschleim ausgeführt. Er analysirte diese Körper erhalten aus Gummi Tragacanthae, G. Cerasorum, Salep, Semen Cydoniorum, Sem. Psyllii, Sem. Lini, Radix Althaeae, Salvia-Arten, Radix Symphiti und von Sphaerococcus crispus. Alles daraus in kaltem Wasser lösliche Gummi oder Schleim hatte die Zusam-

---

*) Ann. d. Chem. und Pharm. XLIX, 243.

**) Das. LI, 349.

***) Jahrb. der Pharm. V, 287.

†) Ann. der Chem. und Pharm. LI, 29.

††) Das. S. 354.

mensetzung der Stärke oder von Gummi arabicum $= C^{12}H^{20}O^{10}$, und das in kaltem Wasser Unlösliche aber damit Aufquellende (Bassorin) hatte die Zusammensetzung der Stärke oder des Gummi's, getrocknet bei $+ 180^{0}$, nämlich $= C^{12}H^{18}O^{9}$. Sowohl die ersteren als auch die letzteren Körper liessen sich durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Dextrin und in Zucker verwandeln.

Ich halte es für überflüssig, aus dieser wichtigen Arbeit mehr als das Hauptresultat anzuführen, und verweise in Betreff der Analyse einer jeden verschiedenen Gummiart auf die Abhandlung. Es sind darin verschiedene pflanzenphysiologische Ansichten entwickelt, welche aber ausser den Grenzen dieses Jahresberichts liegen.

Metapektinsäure.

Fromberg*) hat einige Untersuchungen über Fremy's Metapektinsäure (Jahresb. 1842, S. 277) ausgeführt, welche durch fortgesetztes Kochen des Pektins mit Alkali oder mit Säure gebildet werden soll. Dabei fand er Fremy's Angabe bestätigt, dass das Pektin durch Kochen mit Alkali seine Unlöslichkeit in Wasser verliert, so dass es sich dann nicht mehr durch Essigsäure daraus niederschlagen lässt. Nach halbstündigem Kochen mit kohlensaurem Natron und Sättigen der Flüssigkeit mit Essigsäure, bis sie sauer reagirte, bewirkte essigsaures Bleioxyd darin einen Niederschlag, welcher, wohl ausgewaschen und getrocknet, aus 41,39 Theilen Bleioxyd und 58,61 Th. Pektinsäure bestand, welche letztere aus $C^{12}H^{16}O^{10}$ zusammengesetzt war (vergl. Jahresbericht 1845, S. 371). Das Verhältniss zwischen dem Sauerstoff

*) Scheikundige Onderzoekingen, II, 215.

in dem Oxyd und in der Säure ist von der Art, dass die Säure 10 Mal so viel Sauerstoff als das damit verbundene Bleioxyd enthält, und dass das Ganze mit $\dot{Pb} C^{12} H^{16} O^{10}$ ausgedrückt werden könnte. Darauf wurde eine andere Portion Pektin 7 Stunden lang mit kohlensaurem Natron im Ueberschuss gekocht, und dadurch wurde auf ähnliche Weise ein Niederschlag erhalten, welcher aus 46,13 Theilen Bleioxyd und 53,87 Th. Säure bestand, worin sich der Sauerstoff des Oxyds zu dem der Säure = 1 : 8 verhielt. Es glückte ihm nicht, eine an Bleioxyd reichere Verbindung, als diese, hervorzubringen, oder im Uebrigen Fremy's Angaben über die Metapektinsäure zu bestätigen.

Pektin und dessen Veränderungen.

Chodnew *) hat, in Liebig's Laboratorium, Untersuchungen über Pektin, Pektinsäure und Metapektinsäure in der Absicht angestellt, um die noch unsicheren Data über die Zusammensetzung und Sättigungscapacität dieser Körper zu erforschen, und diese Untersuchungen haben sehr bemerkenswerthe Resultate ergeben.

Das Pektin bereitete er theils aus Birnen oder Aepfeln und theils aus weissen Rüben. Wenn es aus dem ausgepressten Birnsaft mit starkem Alkohol ausgefällt, dann mit Spiritus ausgewaschen und ausgepresst wurde, so war es etwas röthlich gefärbt (welche Farbe auch die von Fromberg analysirten Bleiniederschläge hatten), enthielt 8,5 Proc. Asche, und gab bei der Analyse, nach Abzug des Gewichts der Asche, Zahlen, welche mit denen von Fromberg angegebenen übereinstimmten. Aber da dieser Gehalt an Asche einen

*) Ann. d. Chem. und Pharm. LI, 355.

Gehalt an fremden Salzen auswies, so konnte das Resultat nicht die richtige Zusammensetzung des Pektins darlegen.

Er veränderte daher die Bereitungsmethode des Pektins auf die Weise, dass er das mit Alkohol ausgefällte Pektin wieder in Wasser auflöste, die Lösung mit Salzsäure vermischte, um die darin vorhandenen Salze zu zersetzen, und dass er es dann wieder mit Alkohol ausfällte und auswusch. Nach dem Auspressen und Trocknen bildete es dann eine harte Masse, die sich schwierig zu Pulver zerreiben liess, welche sich im Wasser auflöste, und welche beim Verbrennen 1,59 Proc. Asche zurückliess, die keine Kohlensäure enthielt, und welche dem grössten Theile nach phosphorsaures Eisenoxyd war. Das so bereitete und bei + 120° getrocknete Pektin gab bei der Analyse (C = 75,84):

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff	43,70	43,79	28	44,09
Wasserstoff	5,63	5,41	42	5,51
Sauerstoff	50,67	50,80	24	50,40

Dieses Pektin gab Niederschläge mit essigsaurem Bleioxyd und mit essigsaurem Kupferoxyd, die nicht von constanter Zusammensetzung erhalten wurden. Die Bleioxydverbindung enthielt ein Mal 23,0 und ein anderes Mal 30,45 Proc. Bleioxyd. Mit Hülfe von Kali reducirte es aus schwefelsaurem Kupferoxyd das Oxyd zu Oxydul.

Pektinsäure.

Die Pektinsäure stellte er aus Rüben dar, welche zu einem Brei zerrieben, dann ausgepresst, mit Wasser wohl ausgewaschen und wieder ausgepresst wurden. Der ausgepresste Rückstand wurde ½ Stunde lang mit einer stark verdünnten Kalilauge

ausgekocht und die gebildete Lösung durch Leinwand filtrirt. Aus dieser nun trüben Flüssigkeit wurde die Pektinsäure durch Salzsäure niedergeschlagen, gut ausgewaschen, zuerst mit saurem und dann mit reinem Wasser, und zuletzt mit Alkohol, worauf sie ausgepresst und in Ammoniak aufgelöst wurde. Die Lösung ging nun leicht farblos und klar durch Papier, und nach diesem Filtriren wurde sie mit Salzsäure vermischt, die dadurch ausgefällte Pektinsäure gewaschen, zuerst mit saurem und dann mit reinem Wasser und zuletzt mit Alkohol. Das Waschen zuletzt mit Alkohol hat den Vortheil, dass wenn die Mineralsäure durch das Wasser weggeführt worden ist, die Pektinsäure zu einer schwierig auszuwaschenden Gallert aufquillt, welche Gelatinirung der Alkohol verhindert, so dass man die Säure als eine faserige, holzähnliche Masse erhält, die sich leicht auspressen und trocknen lässt. Sie ist farblos, aber wird sie lange Zeit bei + 120° erhalten, so nimmt sie einen Stich ins Gelbe an. Sie verbrennt ohne sich aufzublähen, und lässt dabei nicht völlig 1 Proc. Asche zurück, die hauptsächlich phosphorsaures Eisenoxyd ist. Sie ist in siedendem Wasser wenig oder nicht löslich, aber leicht und ohne Färbung in verdünnten Alkalien, und die Lösung darin gibt mit allen unorganischen Salzen, Quecksilberchlorid ausgenommen, gallertartige Niederschläge. Nach verschiedenen Bereitungs-Operationen erhalten wurde sie zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff	42,25	42,39	14	42,42
Wasserstoff	5,29	5,13	20	5,05
Sauerstoff	52,46	52,48	13	52,53

Chodnew glaubt jedoch, dass die Atomen-Anzahl doppelt so gross sei, wodurch die Säure nach der Manier der Giessener Schule zu einer zweibasischen wird.

Pektinsaure Salze werden auf mehrfache Weise erhalten. Am besten fand es Chodnew, dass man die Lösung der Säure in einem Alkali mit Chlorbarium niederschlägt. Der dadurch gebildete gallertartige Klumpen wird in der Flüssigkeit mit der Hand gefasst und ausgepresst, dann mit reinem Wasser angerührt und auf dieselbe Weise noch mehrere Male ausgepresst. Dadurch geht die gallertartige Beschaffenheit verloren, und er bekommt dieselbe faserige holzähnliche Beschaffenheit wie die Säure, so dass er sich dann leicht und vollständig auf einem Filtrum auswaschen lässt. Diesen Handgriff schreibt Chodnew für alle gefällten pektinsauren Salze vor. Nach dem Trocknen sind sie dann leicht zu pulverisiren. Das Barytsalz wird durch Digestion mit überschüssigem kohlensaurem Ammoniumoxyd zersetzt, um daraus die Baryterde abzuscheiden. Die Flüssigkeit wird filtrirt und freiwillig verdunsten gelassen, wobei das kohlensaure Ammoniumoxyd weggeht. Hierauf wird diese Lösung des Ammoniumoxydsalzes zur Fällung des Salzes von jeder beliebigen Basis angewandt. Auch lassen sich die Salze von Kali und Natron mit Vortheil dazu anwenden, welche so bereitet werden, dass man die Säure in dem Hydrat des Alkali's bis zur Sättigung auflöst, die Lösung filtrirt, das Salz mit Alkohol ausfällt und mit Alkohol auswäscht. Diese Salze werden zwischen $+150^{\circ}$ und $+160^{\circ}$ gelbbraun.

Das *Kalisalz*, auf diese Weise bereitet, ist nach dem Trocknen bei + 120° faserig, holzig, und es lässt sich kaum zu Pulver zerreiben. Beim Verbrennen bläht es sich etwas auf, was auch mit dem Natronsalse der Fall ist, aber nicht mit den übrigen. Es ist löslich in Wasser und die Lösung ist völlig neutral.

Das *Natronsalz* verhält sich eben so.

Das *Ammoniumoxydsalz* ebenfalls, aber es wird durch Trocknen bei + 100° sauer und rothbraun, und es löst sich dann mit dieser Farbe in Wasser auf.

Das *Barytsalz* ist ein gelatinöser Niederschlag. Es wurde nach dem Trocknen bei + 100° analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	30,58	14	30,50
Wasserstoff	3,64	20	3,69
Sauerstoff	37,90	13	38,13
Baryterde	27,88	1	27,68

$= \dot{B}a + C^{14}H^{20}O^{13}$.

Das *Kalksalz* verhält sich ganz eben so und gab bei der Verbrennungs-Analyse eben so befriedigende Resultate.

Das *Bleioxydsalz* fällt kalt gallertartig und neutral nieder. Durch siedende Fällung erhält man aber ein basisches Salz, welches ein verschiedenes Ansehen hat, und welches er eben so zusammengesetzt fand, wie das letztere von Fromberg, insofern, dass es 46,13 bis 46,32 Proc. Bleioxyd enthielt. Bei der Verbrennungs-Analyse gab es:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	23,06	28	23,38
Wasserstoff	2,55	38	2,63
Sauerstoff	28,07	25	27,72
Bleioxyd	46,32	3	46,37

$= 2(PbC^{14}H^{18}O^{12}) + Pb\dot{H}$. Aber für diese Formel hat er 1 Aequivalent Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff in der Säure zu viel bekommen, was er mit der Annahme von 1 Atom Wasser rechtfertigt. Dessen ungeachtet hält er sie doch für fehlerhaft, aber er stellte keine neue Analyse mit diesem Salze an.

Das *Silberoxydsalz* muss mit völlig neutralem salpetersauren Silberoxyd gefällt werden. Der geringste Ueberschuss an Salpetersäure veranlasst die Einmengung von freier Pektinsäure. Es ist den übrigen ähnlich und wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	26,45	14	26,73
Wasserstoff	3,10	20	3,18
Sauerstoff	33,75	13	33,13
Silberoxyd	36,70	1	36,96

$= \dot{A}g + C^{14}H^{20}O^{13}$.

Pektinige Säure.

Eine andere Art-Abänderung des Pektins wurde von Chodnew erhalten, als er die zerriebenen, wohl ausgepressten, gewaschenen und wieder ausgepressten Rüben mit einer sehr verdünnten Salzsäure kochte, und die abfiltrirte, schwach opalisirende Lösung mit Alkohol ausfällte, den Niederschlag mit Alkohol und darauf mit Aether auswusch und dann trocknete. Das Kochen mit Salzsäure hat keinen anderen Antheil an der Ausziehung der Säure, als dass sie die Kalkerde weg-

nimmt, mit welcher dieselbe verbunden ist, und welche sie unlöslich macht. Wird die zerriebene und ausgewaschene Rübenmasse mit einer weniger stark verdünnten Salzsäure angerührt, dann in der Kälte einige Stunden lang stehen gelassen und die Masse dann ausgepresst, so löst sich die neue Varietät in darauf gegossenem siedenden Wasser auf, so dass sie sich durch Alkohol daraus niederschlagen lässt. Sie bildet dann nach dem Trocknen bei + 120° eine farblose, faserige, holzige Masse, die sich nicht zu Pulver zerreiben lässt, welche sich aber sowohl in reinem als auch in alkalischem Wasser auflöst. Sie hat den Namen *pektinige Säure* erhalten.

Ihre Lösung in Wasser reagirt schwach sauer. Kali fällt daraus, wenn man sie damit übersättigt, eine Gallert, eben so Kalkwasser. Salpetersaures Silberoxyd gab keinen Niederschlag, aber sie nahm eine dunkle braunrothe Farbe an, ohne trübe zu werden.

Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff	43,02	42,92	28	43,18
Wasserstoff	5,72	5,59	42	5,39
Sauerstoff	51,26	51,49	25	51,22

Die Salze dieser Säure bestehen, wie wir nachher sehen werden, aus $\dot{R} + C^{28}H^{40}O^{24}$, folglich weist die nun angeführte Analyse $= \dot{H} + C^{28}H^{40}O^{24}$ aus.

Das *Silberoxydsalz* wird erhalten, wenn man eine Lösung von der pektinigen Säure in Wasser mit neutralem salpetersauren Silberoxyd im Ueberschuss vermischt und dann Alkohol hinzufügt, wodurch sich das Salz gallertartig abscheidet. Nach

dem Auswaschen mit Alkohol ist es farblos, aber es nimmt bei + 100° einen Stich ins Rothe an.

Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	33,62	28	34,86
Wasserstoff	4,12	40	4,03
Sauerstoff	39,00	24	38,57
Silberoxyd	23,26	1	23,40.

Das *Bleioxydsalz* wird durch essigsaures Bleioxyd aus einer Lösung der pektinigen Säure in Wasser niedergeschlagen, und ist bei dem Fällen gallertartig.

Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff	33,79	34,25	28	34,17
Wasserstoff	4,13	4,32	40	4,07
Sauerstoff	39,98	39,28	24	39,07
Bleioxyd	22,10	22,15	1	22,69.

Die pektinige Säure unterscheidet sich in der Zusammensetzung von 2 Atomen Pektinsäure durch 2 Atome Sauerstoff weniger, als diese enthält, oder wenn diese analysirten Verbindungen, wie es sehr wahrscheinlich ist, 2 Atome pektinige Säure $= 2 C^{14} H^{20} O^{12}$, enthalten haben, durch 1 Atom Sauerstoff. Davon ist der Name pektinige Säure abgeleitet worden.

Von dem Pektin unterscheidet sie sich durch 1 Aequivalent Wasserstoff weniger, und es wäre vielleicht möglich, dass, da die Analyse des ersteren nicht recht sicher ist, beide eine gleiche Zusammensetzung haben, dass aber in die pektinige Säure durch die Behandlung mit Salzsäure 1 Atom Wasser in chemische Verbindung eingetreten ist. Chodnew betrachtet die Uebercin-

stimmung in der Zusammensetzung als nicht sehr unwahrscheinlich, aber er glaubt doch, dass der Name pektinige Säure beibehalten werden müsse. Dies ist um so richtiger, als sie dann wohl isomerisch, aber nicht identisch sind, da sich das indifferente Pektin nicht chemisch mit Wasser vereinigt.

In Betreff der Pektinsäure glaubt Chodnew, dass sie nicht als solche in den Pflanzen enthalten, sondern ein Product der Wirkung des Alkali's sei. Denn werden die ausgepressten Rüben mit Ammoniak gekocht, so ist in der dadurch erhaltenen Lösung nichts enthalten, was durch Säuren oder Alkohol gelatinirt, indem das Ammoniak nicht die Kalksalze zersetzt. Aber wenn man nach dem Ausziehen der pektinigen Säure durch Kochen mit verdünnter Salzsäure den ungelösten Rückstand auswäscht und ihn dann mit kaustischem Kali auskocht, so erhält man in diesem eine andere gelatinirende Säure aufgelöst, welche nach dem Ausfällen mit Salzsäure, Waschen mit Alkohol und Aether, und Trocknen bei + 120° zusammengesetzt gefunden wurde aus:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff	41,52	41,39	28	41,68
Wasserstoff	4,75	4,92	38	4,71
Sauerstoff	53,73	53,69	27	53,61.

Sie enthält also 1 Aequivalent Wasserstoff weniger und 1 Atom Sauerstoff mehr als 2 Atome Pektinsäure. Er nennt sie *Ueberpektinsäure*. Die Pektinsäure kann dann angesehen werden, als entstanden aus

1 At. pektin. Säure mit Wasser	= 28C + 42H + 25O
1 At. Ueberpektinsäure	= 28C + 38H + 27O
4 Atome Pektinsäure	= 56C + 80H + 52O

Es ist daher sehr zu bedauern, dass dieser neue Körper nicht eben so ausführlich untersucht worden ist, wie die vorhergehenden. Es ist keins von seinen Salzen mit irgend einer Basis analysirt und kein Begriff von seiner Sättigungscapacität gegeben worden.

Als Beweis der Richtigkeit seines Schlusses hinsichtlich der Bildung der Pektinsäure führt er an, dass sich die pektinige Säure durch schwaches Erwärmen mit kaustischem Kali in Pektinsäure verwandelt. Der dann daraus mit Säure abgeschiedene gelatinöse Körper gab bei der Verbrennungs-Analyse ganz die Zusammensetzung der Pektinsäure. Aber wenn

2 Atome Pektinsäure sind	= 28C + 40H + 26O
und 1 Atom pektinige Säure	= 28C + 40H + 24O,
und der Unterschied also wird	= 2O,

so hätte durch Versuche gezeigt werden müssen, woher dieser Sauerstoff gekommen ist. Durch Umsetzung kann dies hier nicht geschehen sein, wie im vorhergehenden angenommen wird, dass es bei der Bildung der Pektinsäure aus Pektin und Ueberpektinsäure stattfinde. Der Versuch hätte ausweisen müssen, dass Sauerstoff ganz rasch aus der Luft aufgenommen worden ist, aber ein hierüber angestellter Versuch wird nicht angeführt. Findet aber eine solche Absorption statt, so beweist der Versuch nichts für die Bildung der Pektinsäure aus Pektin und Ueberpektinsäure. — Mit einem Wort, dieser zuletzt ange-

führte Theil der Untersuchung muss weiter verfolgt werden, um recht klar zu werden.

Er hat ferner ausgemittelt, dass unreife Früchte, z. B. unreife Stachelbeeren, nicht Pektin, sondern pektinige Säure enthalten.

Die Masse, welche von Aepfeln, Birnen und Rüben zurückbleibt, nachdem sie mit verdünnter Salzsäure, kaustischem Kali, Alkohol und Aether behandelt worden ist, ist ein in diesen Flüssigkeiten unlösliches Zellgewebe, welches eine pektinartige Zusammensetzung hat. Sie wurde nach dem Trocknen bei + 115° zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Atome	Berechnet
	Rüben	Aepfel		
Kohlenstoff	45,97	45,94	28	45,90
Wasserstoff	6,13	6,25	44	6,01
Sauerstoff	47,90	47,83	22	48,09.

Sie enthielt sehr wenig Asche = 0,45 Proc., welche abgezogen wurde. Auch diese analytische Untersuchung muss genauer geprüft werden, weil die Zusammensetzung so nahe mit der des Zellgewebes, welches die Stärkekörner umkleidet, zusammenfällt, dass man wohl eine geringe Einmengung von noch nicht ausgezogenem incrustirenden Stoff vermuthen kann.

Zwischen allen diesen Körpern stellt er nun folgende Vergleichung auf:

Pektinartiges Zellgewebe	$= 28C + 44H + 22O$
Pektin	$= 28C + 42H + 24O$
Pektinige Säure, wasserhaltige	$= 28C + 42H + 25O$
Pektinsäure	$= 28C + 40H + 26O$
Ueberpektinsäure	$= 28C + 38H + 27O$

Die von Fremy angegebene Metapektinsäure konnte Chodnew eben so wenig wie Fromberg hervorbringen, wenigstens nicht als einen mit dem Pektin isomerischen Körper. Fremy gab an, dass sie sowohl durch Kochen mit verdünnten Säuren als auch durch Kochen mit kaustischem Alkali gebildet werde. Mit Säuren erhielt Chodnew Zucker, Ameisensäure und Huminsäure. Durch längeres Kochen mit kaustischem Alkali hatte zwar eine solche Veränderung stattgefunden, dass Essigsäure in den meisten Fällen nichts niederschlug, dass aber Mineralsäuren weisse Flocken abschieden, und sich in der Kalilösung eine neugebildete Säure von anderer Art befand, welche Chodnew noch nicht genauer untersucht hat, von der er aber vermuthet, dass sie Aepfelsäure sei, so dass künftig wohl die Metapektinsäure gestrichen werden kann.

Pflanzenleim.

Mulder *) hat den Pflanzenleim analysirt, von dem ich schon früher im Jahresberichte 1843, S. 266, Analysen von Scheerer und Jones mittheilte. Das Mehl von Waizen wurde mit Wasser ausgeknetet und die dadurch von löslichem Albumin, Stärke, Gummi und Zucker befreite Masse mit Alkohol behandelt, worin sich der Pflanzenleim auflöste. Aus der abfiltrirten Lösung in Alkohol wurde dann derselbe durch Wasser niedergeschlagen, worauf er, zur weiteren Reinigung, noch 2 Mal in Alkohol aufgelöst und durch Wasser daraus wieder niedergeschlagen wurde. Darauf wurde er bei + 130° getrocknet. In diesem Zustande enthält er so wenig unorganische Stoffe,

*) Scheik. Onderzoek., II, 154.

dass seine Asche auf ½ Tausendtheil von seinem Gewichte betrug.

Der Pflanzenleim wurde durch Salpetersäure zersetzt und die dadurch gebildete Schwefelsäure durch Chlorbarium niedergeschlagen. Der erhaltene schwefelsaure Baryt entsprach bei einem Versuche 0,57 und bei einem zweiten 0,62 Procent Schwefel.

Nach dem Filtriren wurde der Ueberschuss an Baryt durch Schwefelsäure ausgefällt und ein Stück gewogenen Eisendrahts in der Flüssigkeit aufgelöst, durch kaustisches Ammoniak wieder niedergeschlagen und das Eisenoxyd geglüht. Es wog genau so viel, als es nach dem angewandten Gewicht Eisen wiegen musste, so dass also keine Phosphorsäure in der Flüssigkeit enthalten war. Es ist demnach klar, dass der Pflanzenleim keinen Phosphor enthält.

Durch die Verbrennungs-Analyse wurde das Ganze zusammengesetzt gefunden aus ($C = 76,43$):

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff	54,93	54,75	200	54,89
Wasserstoff	7,11	6,99	310	6,94
Stickstoff	15,71	15,71	50	15,90
Sauerstoff	21,68	21,93	60	21,55
Schwefel	0,57	0,62	1	0,72.

Die gefundenen Zahlen liegen ungefähr mitten zwischen den Resultaten von Scheerer's und Jones's Analysen, und sie weisen aus, dass der Pflanzenleim aus 5 Atomen Protein besteht, verbunden mit 1 Atom Schwefel. Wir haben also folgende Proteinverbindungen mit Schwefel und mit Phosphor

Krystallin (aus dem Auge)	15 Protein		+ S
Casein	10	„	+ S
Pflanzenleim	10	„	+ 2S
Fibrin	10	„	+ S + P
Albumin (aus Hühnereiern)	10	„	+ S + P
Albumin (aus Serum)	10	„	+ 2S + P.

Liebig *) hat ausgerechnet, dass das Albumin in den Pflanzen entstehen kann aus: Pflanzen-Albumin.

4 Atomen Zucker	=	48C + 96H + 48O
6 Aequival. Ammoniak	=	36H + 12N
	=	48C + 132H + 48O + 12N,
indem davon 4 Atome Sauerstoff und 30 At. Wasser austreten	=	60H + 34O
worauf 1 At. Protein übrig bleibt	=	48C + 72H + 14O + 12N.

In Betreff dieser Berechnung kann viel gesagt werden, sowohl in Rücksicht auf dieselbe im Besonderen, als auch in Betreff der Rechnenlust der Probabilitäts-Physiologen im Allgemeinen. In Betreff des Speciellen bei dieser Berechnung, so hat Mulder gezeigt, dass das Atom des Proteins die Grundstoffe zwar in ungefähr derselben procentischen Quantität enthält, aber nicht in den von Liebig angenommenen Atomzahlen, sondern, wie wir auch schon vorhin gesehen haben, = 40C + 62H + 10N + 12O, und dies hat Mulder *bewiesen* durch die Quantitäten Protein, welche sich mit dem Atomgewichte von Bleioxyd, Schwefelsäure, chloriger Säure, und mit hinzukommenden Sauerstoffatomen zu Bi- und Trioxyprotein, u. s. w., vereinigen.

*) Ann. der Chem. u. Pharm. LI, 286.

Es scheint schwierig erklärbar zu sein, wie ein so ausgezeichneter Chemiker, wie Liebig, solchen Thatsachen zuwider, deren Unrichtigkeit er nicht dargelegt hat, bei einer willkührlich angenommenen Formel-Berechnung beharrt, ohne sich auf irgend einen dieselbe bestätigenden Sättigungs-Versuch zu stützen. Möge Liebig oder seine Schüler erst durch gute Versuche darlegen, dass das Protein in seinen bestimmten Verbindungen auf 1 Atom von einem unorganischen Körper 48 At. Kohlenstoff enthält; unterdessen aber muss das Beharren bei seiner Formel als ein Vorsatz angesehen werden, eine in dem Laboratorium zu Giessen ausgerechnete Formel nicht zu verändern, wiewohl ihr durch unbestrittene Thatsachen widersprochen wird; eine Festigkeit im Vorgefassten, die sich auch in vielem Anderen zeigt, z. B. in der fortwährenden Anwendung des in dem Laboratorium zu Giessen bestimmten, deutlich zu hohen Atomgewichts für den Kohlenstoff = 75,84. — In diesem Falle findet nun der Umstand statt, dass wenn Mulder's Formel die richtige ist, wie Thatsachen bis jetzt darlegen, so taugt die ganze Rechnung zu nichts, sondern muss ganz umgesetzt werden, obgleich, wie Kohlrausch*) in seiner Kritik der Liebig'schen Rechnenweise richtig bemerkt, es nichts gibt, für dessen Bildung man nicht eine Probabilitäts-Rechnung bekommen kann, wenn man ein Oxyd von Kohlenstoff und Wasserstoff, Ammoniak, Wasser und Sauerstoff aus der Luft anwendet und sich dann die Freiheit nimmt, nach dem

*) Physiologie und Chemie in ihrer gegenwärtigen Stellung. Gött. 1844.

Erfordernis der Probabilitäts-Theorie Wasserstoffatome, Wasser, Kohlensäure oder Sauerstoff und in verschiedenen Fällen auch Ammoniak abzuscheiden. Kohlrausch hat mit Scharfsinn und auf eine belustigende Weise die schwache Seite dieser falschen Behandlungs-Methode der Wissenschaft dargelegt.

Holz. Lignin.

Chevandier *) hat ausführliche Untersuchungen über Holzgewächse und über die Brutto-Zusammensetzung verschiedener Holzarten angestellt. Aus dieser ausführlichen Arbeit kann ich hier nur die Resultate kurz zusammengefasst mittheilen. Folgende verschiedene Holzarten wurden durch Verbrennung analysirt und gaben:

	Buche	Eiche	Birke	Pappel	Weide
Kohlenstoff	49,89	50,64	50,61	50,31	51,75
Wasserstoff	6,07	6,03	6,23	6,32	6,19
Sauerstoff	43,11	42,05	42,04	42,39	41,08
Stickstoff	0,93	1,28	1,12	0,98	0,98

Die Asche wurde besonders bestimmt und abgezogen. Es versteht sich, dass dies Brutto-Analysen sind, in deren Resultate das Lignin und die in dessen Zellen abgesetzten Stoffe inbegriffen sind.

Folgende auf Untersuchungen gestützte Berechnungen werden angeführt:

Auf einem Hectare eines Buchenwaldes, dessen Untergrund bunter Sandstein ist, werden nach einer Mittelzahl jährlich hervorgebracht:

1. 9 Cubic-Meter Holz, welche 3650 Kilogramme wiegen, und welche 1800 Kilogrm. Kohlenstoff, 26 Kilogrm. Wasserstoff und 3,4 Kilogrm. Stickstoff enthalten, ausser 50 Kilogrm. Asche.

*) Ann. de Ch. et de Phys. X, 129.

2. Durch diesen Zuwachs würde in 9 Jahren der ganze Kohlensäuregehalt in der darüber ruhenden Atmosphäre gänzlich verzehrt werden (vorausgesetzt, dass aller Kohlenstoff aus der Luft aufgenommen wird, und dass nichts davon durch die Verwesung des Abfalls in dieselbe zurückkehrte).

Lignin-schwefelsäure.

Blondeau de Carolles *) hat die Ligninschwefelsäure einer Untersuchung unterwerfen.

Er sucht zu beweisen, dass das Lignin aus einer gleichen Anzahl von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff-Aequivalenten zusammengesetzt sei. Er behandelte Baumwolle im Sieden mit Wasser, Salzsäure, kaustischem Kali, Alkohol und Aether, wie dies zur Isolirung des Zellgewebes gewöhnlich geschieht, und er analysirte sie darauf nach dem Trocknen bei + 140°, wodurch er erhielt:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	40,59	1	40,00
Wasserstoff	6,66	2	6,66
Sauerstoff	52,75	1	53,28.

Es war ihm kein Hinderniss das berechnete Resultat als richtig anzunehmen, dass der Versuch 0,59 Proc. Kohlenstoff zuviel gegeben hatte, und dass alle Anderen, welche sich mit der Analyse des Zellgewebes beschäftigt haben, ungefähr 43 Proc. Kohlenstoff bekommen hatten.

Die so behandelte Baumwollenmasse wurde mit concentrirter Schwefelsäure gerieben, bis sie sich damit in eine gummiähnliche Masse verwandelt hatte, wobei sich ein eigenthümlicher Geruch entwickelte, und die Farbe durch Gelb in dunkel

*) Revue scientif. et industr. XIV, 476. Daraus im Journ. f. pract. Chemie XXXII, 427.

Violett überging, was ihn die Bildung von Zucker oder Humin nicht ahnen liess. $\frac{1}{3}$ davon wurde in eine grössere Menge von Wasser gegossen, unter gleichmässigem Umrühren. Die Flüssigkeit wurde filtrirt, mit kohlensaurem Bleioxyd gesättigt und im luftleeren Raume verdunstet, worin sie eine gummiähnliche Masse zurückliess, in welcher sich deutliche Krystallisationsspuren zeigten, welche aber wieder verschwanden, als die Masse eintrocknete, wodurch sie weiss und leicht pulverisirbar wurde. Bei der Analyse wurde dieses Bleisalz zusammengesetzt gefunden aus $\dot{P}b\dddot{S}$ + $C^{18}H^{56}O^{18}\dddot{S}$ + $2\dot{H}$, nach seiner Berechnung. Ich halte es für überflüssig die Zahlen anzuführen, welche alle gut damit übereinstimmen; aber das Ganze gehört jedoch zu Angaben, welche eben so gut wie seine bereits angeführte Stärkeschwefelsäure besser untersucht zu werden bedürfen.

Das *Barytsalz* verhielt sich auf ähnliche Weise und gab eine eben so schöne Uebereinstimmung mit der Rechnung in der Analyse. Dasselbe war auch der Fall mit dem Kalksalze. Aus dem Bleisalze konnte durch Schwefelwasserstoff eine Säure abgeschieden werden, welche beim Verdunsten im luftleeren Raume syrupartig erhalten wurde, mit Merkmalen anfangender Krystallisation, was sich dann beim Vermischen mit Wasser langsamer auflöste. Die Säure blieb syrupartig und zerfloss in der Luft.

Ein zweites Drittheil von dem mit Schwefelsäure vermischten Baumwollen-Lignin wurde erst nach 12 Stunden mit Wasser verdünnt und dann mit kohlensaurem Kalk gesättigt. Das erhaltene

Kalksalz wurde aus $C^{10}H^{20}O^{10}\ddot{S} + \dot{C}a\ddot{S} + 2\dot{H}$ zusammengesetzt gefunden.

Das letzte Drittheil wurde erst nach 24 Stunden mit Wasser verdünnt. Es war schwarz und gab eine sehr dunkle Lösung, aber der grösste Theil des Färbenden wurde daraus beim Sättigen mit Kalk niedergeschlagen, so dass die Lösung des gebildeten Kalksalzes nur gelbbraun und nach dem Trocknen im luftleeren Raume gelb war. Dieses Salz bestand aus $C^{4}H^{4}O^{4}\ddot{S} + \dot{C}a\ddot{S} + 2\dot{H}$. Weit entfernt zu vermuthen, es hier mit gemengten Producten, von Traubenzucker, Humin und Huminsäure, Ameisensäure, u. s. w. zu thun zu haben, schliesst Blondeau daraus, dass die Schwefelsäure durch ihre längere Einwirkung das Lignin allmälig immer mehr condensirt habe.

Stengel von Lein und von Hanf.

Kane *) hat eine vergleichende Untersuchung der elementaren Zusammensetzung der Lein- und Hanfstengel ausgeführt, sowohl vor dem Rotten als auch nach der Abscheidung der Bastfaser, so wie auch des beim Rotten von dem Wasser Ausgezogenen und der Asche. Die Arbeit scheint eigentlich in agronomischer Beziehung angestellt worden zu sein, und sie bietet desshalb keine für die eigentliche Chemie besonders interessante Resultate dar.

Die Asche von beiden zeichnet sich durch einen grossen Gehalt an Phosphorsäure aus. Der bei dem Rotten ausgezogene extractive Körper enthält zwischen 3 und 4 Proc. Stickstoff. In Betreff der weiteren Einzelheiten muss ich auf die Abhandlung verweisen.

*) Phil. Mag. XXIV, 98.

Connel *) hat die Körper untersucht, welche in dem sogenannten vegetabilischen Elfenbein enthalten sind, dessen Analyse im letzten Jahresberichte, S. 463, mitgetheilt wurde. Connel wandte zu seiner Untersuchung Drehspäne davon an, wovon 100 Theile enthalten:

Taquanuss, oder die Frucht von Phytelephas macrocarpa.

Gummi	6,73
Legumin	3,80
Albumin	0,42
Fettes Oel	0,73
Asche	0,61
Wasser	9,37
Verhärtetes Zellgewebe	81,34

v. Baumhauer **) hat seine im vorigen Jahresberichte, S. 462, angeführten Untersuchungen über die Zusammensetzung des Zellgewebes von Pflanzen fortgesetzt, und er hat dazu sowohl die harte Schale von Früchten als auch verschiedene Holzarten angewandt. Es hat sich überall gezeigt, dass diese aus Cellulose bestehen, gefüllt in ihren feinen Zwischenräumen mit dem incrustirenden Stoff, häufig in verschiedenen Arten in einer bestimmten oder gleichen Quantität gegen die Cellulose, und von gleicher Zusammensetzung. So fand er z. B., dass die harten Schalen der Früchte von Cocus nucifera, C. lapidea, Amygdalus persica und Juglans regia nach der Behandlung mit Wasser, Alkohol und Aether eine ganz gleiche Zusammensetzung hatten, welche sich auf folgende Weise ausdrücken lässt (C = 75,12):

Holz, Schale von harten Früchten u.s.w.

*) Phil. Mag. XXIV, 103.

**) Scheikund. Onderzoek. II, 194.

	Atome	Procente
Kohlenstoff	64	51,94
Wasserstoff	88	5,93
Sauerstoff	39	42,13.

Darauf zeigte er durch Versuche, bei welchen die incrustirenden Stoffe durch auf einander folgende Behandlungen mit kaustischem Alkali, Salzsäure, Alkohol, Aether und zuletzt Chlor in Wasser ausgezogen wurden, dass das, was dadurch sowohl von diesen als auch von dem Holz von Ulmus campestris, Cytisus Laburnum, Liriodendron tulipifera und von Flachsseilen übrig bleibt, aus reinem Zellgewebe besteht, nach der früher gefundenen Formel:

	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	24	43,292
Wasserstoff	42	6,291
Sauerstoff	21	50,416.

Daraus folgt, dass sich die zusammengelegten Bestandtheile der incrustirenden Stoffe in den angeführten Nussschalen ausdrücken lassen,

wenn von $= 64C + 88H + 39O$
1 At. Cellulose abgezogen wird $= 24C + 42H + 21O$
durch $= 40C + 46H + 18O$.

Schaffner*) hat analytische Untersuchungen über das Mark in dem Hollunder, und in den Stengeln der Klette und Sonnenblume angestellt, nachdem er es mit Alkohol, Aether und Wasser ausgezogen hatte. Aber er hat dabei alles ausser Acht gelassen, was vor ihm in dieser Beziehung von Payen, Fromberg, Baumhauer, u. m. a. geschehen ist, um das eigentliche Zellgewebe von

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. L, 148.

den incrustirenden Stoffen zu befreien. Daneben berechnet er aus den Analysen besondere Formeln für jeden dieser Körper, nicht allein nachdem sie bei + 100° getrocknet, sondern auch nachdem sie bei + 200° braun gebrannt worden sind. Die Analyse des Hollundermarks gab ein Resultat, welches der Zusammensetzung des reinen Zellgewebes sehr nahe kommt. Die der anderen weichen etwas mehr, jedoch nicht sehr viel davon ab.

Wir haben gesehen, dass das Zellgewebe in den Rüben in kaustischem Kali auflöslich ist, und dass es eine Zusammensetzung hat, welche dieselbe wie die der Stärkehüllen zu sein scheint. Weiter unten werden wir mehrere Beispiele von der Existenz dieses Materials für das Gerüste weicher Pflanzen kennen lernen. Sie müssen also durch besondere Namen unterschieden werden. Ich schlage daher vor, den Namen Pflanzen-Cellulose ganz wegzulassen, um eine Verwechselung mit dem zu vermeiden, was im Thierreiche Cellulose genannt wird, und das, was im Holze und in den harten Schalen die Zellen bildet, *Xylon*, und den Körper, welcher das weichere Zellengerüste ausmacht, *Amylon* zu nennen (die letzte Silbe in beiden Worten ist lang); diese Namen sind von den griechischen Worten für Holz und für Stärke hergeleitet worden. Das erstere entsteht aus dem letzteren. Das Amylon ist $= C^{12}H^{20}O^{10}$ oder $= C^{24}H^{40}O^{20}$, und das Xylon $= C^{24}H^{42}O^{21}$. Um zu dem härteren Körper zu werden, hat sich also das Amylon mit den Bestandtheilen von 1 Atom Wasser vereinigt.

Fromberg *) hat eine ausführliche Untersuchung über die sogenannten incrustirenden Körper im Holze angestellt, so wie sie durch Behandlung des fein zertheilten Holzes mit Alkali und mit Säuren erhalten werden. Dabei hat er mehr gesucht, durch eine bewundernswürdig grosse Anzahl von Analysen die elementare Zusammensetzung der Körper zu bestimmen, welche nachher aus diesen Reagentien abgeschieden werden können, als wie die so erhaltenen Metamorphosen-Producte genauer zu erforschen und zu unterscheiden, was er aber in einer Fortsetzung zu thun beabsichtigt. Dadurch hat er sich einer unerhört mühsamen Arbeit unterzogen, deren Resultate, was ihr wissenschaftlicher Werth anbetrifft, nicht die Arbeit belohnt, weil, wenn man ein Mal ausgemittelt hat, welche Körper sich auf diese Weise bilden können, es dann ziemlich gleichgültig sein kann, in welchem relativen Verhältnisse sie bei diesem und jenem Versuche entstanden sind. Inzwischen hat er gefunden, dass nicht allein die incrustirenden Körper, sondern auch, dass das Zellgewebe selbst allmälig von dem kaustischen Kali angegriffen wird, gleichwie von Schwefelsäure, und dass ulmin- und huminartige Säuren, Zucker und Apoglucinsäure in diesen Fällen gebildet werden. Jedoch kann diese grosse Arbeit erst durch die zu erwartende Fortsetzung ihren eigentlichen Werth erhalten.

Pilze. Döpping **) hat in Verbindung mit Schlossberger eine sehr wichtige Untersuchung über mehrere Pilze ausgeführt, wobei sie ein besonde-

*) Scheikund. Onderzoek. II, 222.

**) Ann. der Chem. und Pharm. LII, 106.

res Augenmerk auf die Bestimmung des Gehalts an Stickstoff in denselben richteten, in Bezug auf die ernährenden Eigenschaften derselben.

Dabei fanden sie, dass sich unter den im Wasser auflöslichen Bestandtheilen nicht allein Mannazucker, sondern auch ein solcher Zucker befindet, welcher gährungsfähig ist, und dass die Pilze mit Wasser übergossen in einer angemessenen Temperatur häufig nach einigen Tagen in freiwillige Gährung gerathen, worauf Alkohol aus der Flüssigkeit abdestillirt werden kann.

Lässt man frische Pilze in einer verschlossenen Flasche mit Gasentwickelungsrohr stehen, so beginnt in ihnen eine mit Gasentwickelung verbundene Veränderung. Die dabei entwickelten Gase wurden auf die Weise untersucht, dass daraus zuerst das Kohlensäuregas in Kalkwasser aufgefangen wurde, worauf das davon nicht absorbirte Gas nach dem Trocknen durch Hinüberleiten über glühendes Kupferoxyd verbrannt wurde, wodurch sich Wasser und Kohlensäure bildeten. Das brennbare Gas, welches die Pilze nach F. Marcet's Versuchen entwickeln, ist demnach nicht, wie dieser vermuthete, reines Wasserstoffgas, sondern es enthält auch Kohlenwasserstoffgas.

Das mit Wasser, Alkohol und Aether ausgezogene Pilz-Skelett wurde von verschiedenen Pilzen durch Verbrennung analysirt. In einem einzigen davon, Polyporus destructor, welcher an halb verfaulten Pappelstämmen wächst, und welcher sich nach dem Trocknen leicht zu einem fast völlig weissen Pulver zerreiben lässt, wurde reines Xylon = $C^{24}H^{42}O^{21}$ gefunden. In den übrigen war der incrustirende Stoff enthalten, so dass

der Kohlenstoffgehalt zwischen 45 und 50 Proc. variirte. Folgende Tabelle weist die Gehalte an Wasser, Stickstoff und Asche in den Pilzen nach Procenten aus:

		Wasser	trockne Theile	Stickstoff, frisch	Stickstoff, trocken	Asche in den trocknen Pilzen
Agaricus deliciosus enthält:		86,90	13,10	0,61	4,68	6,90
— arvensis	—	90,61	9,39	0,68	7,26	10,82
— glutinosus	—	93,71	6,29	0,29	4,61	4,80
— russula	—	91,20	8,80	0,37	4,25	9,50
— cantharellus	—	90,60	9,40	0,30	3,22	11,20
— muscarius	—	90,56	9,44	2,598	6,34	9,00
Boletus aureus	—	94,25	5,75	0,26	4,70	6,80
Polyporus fomentarius	—	—	—	—	4,46	3,00
Daedalea quercina	—	—	—	—	3,19	3,10

Sie beabsichtigen die eigenthümlichen Säuren der Pilze zu untersuchen. Es wäre zu wünschen, dass sie dabei auch den in den Pilzen enthaltenen stickstoffhaltigen Körper genauer studirten, welchen sie in der Abhandlung als einen proteinartigen anführen, der aber in seinen Eigenschaften den gewöhnlichen proteinartigen Körpern nicht ähnlich ist, aber dagegen viele äussere Aehnlichkeit mit dem Zomidin in den Flüssigkeiten des Fleisches besitzt.

In der Asche der Pilze wurde viel phosphorsaures Salz gefunden und mehrere enthielten auch Mangan.

Fette Oele. Margaramid. Boullay *) hat gefunden, dass wenn man ein fettes Oel mit Ammoniak verseift und längere Zeit mit dem Ammoniak im Ueberschuss stehen lässt,

*) Journ. de Pharm. et de Ch. V, 329.

sich ein Amid von der Margarinsäure bildet, welches allmälig krystallisirt. Die beste Bereitungsmethode desselben besteht darin, dass man starken Alkohol mit Ammoniakgas sättigt und darin dann so viel Baumöl auflöst, als aufgenommen werden kann, und nun die Flasche verschlossen längere Zeit bei Seite stellt. Wenn dann das Liquidum entweder concentrirt oder sehr stark abgekühlt wird, so setzen sich seideähnliche Krystalle daraus ab, von denen man die Mutterlauge abtropfen lässt. Darauf werden sie in Alkohol aufgelöst und umkrystallisirt.

Vermuthlich erhält man es auch ohne so viele Kosten und Zeitverlust, wenn man geschmolzene Margarinsäure mit Ammoniakgas sättigt, so lange sie noch etwas von dem Gas aufnimmt. Aber dies ist nicht untersucht worden.

Das Margaramid ist farblos, fest, völlig neutral, unlöslich in Wasser, viel löslicher in warmem Alkohol und Aether als in kaltem. Es schiesst daraus beim langsamen Erkalten in glänzenden Nadeln an, aber beim raschen Abkühlen in Warzen von weissen, durchscheinenden Blättern. Es schmilzt bei ungefähr + 60°, es kann entzündet werden und brennt wie Talg. Gleichwie die Amide im Allgemeinen, wird es nicht durch verdünntes kaustisches Alkali angegriffen, aber mit warmen und concentrirten Lösungen davon gibt es margarinsaures Alkali und Ammoniak. Gegen Säuren verhält es sich eben so wie Amide. Concentrirte Schwefelsäure vereinigt sich damit zu einer rosenfarbigen cetaähnlichen Masse, welche bei + 100° schmilzt und dabei eine stärkere rothe Farbe bekommt. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	75,63	34	75,8
Wasserstoff	13,05	70	13,0
Stickstoff	5,33	2	5,2
Sauerstoff	5,99	2	6,0

$= NH^2 + C^{34} H^{66} O^2$.

Mit Ricinusöl erhält man auf ähnliche Weise einen krystallisirenden Körper, von dem Boullay vermuthet, dass er das Amid von der Ricinsäure ist.

Leinöl. Sacc *) hat die Zusammensetzung des Leinöls untersucht. Er wandte es kalt ausgepresst und frisch an. Es verseift sich leicht mit kaustischem Natron zu einer gelben Seife von einem eigenthümlichen Fettgeruch, aus deren Lösung durch Salzsäure die fetten Säuren in Gestalt eines flüssigen Oels abgeschieden werden, worin sich bald nachher Krystalle von Margarinsäure zu zeigen anfangen. Wird das übrige Liquidum stark abgekühlt und in dieser Temperatur filtrirt und ausgepresst, so erhält man den grössten Theil dieser Säure in fester Gestalt. Alkohol löst dann die Oelsäure auf und scheidet ein wenig mehr Margarinsäure daraus ab.

Auch mit Bleioxyd verseift es sich leicht in gelinder Wärme, indem es eine schmierige, hellgraue Bleioxyd-Verbindung bildet, und viel in dem Wasser aufgelöstes Glycerin gibt. Aus dieser Bleioxyd-Seife löst Aether das ölsaure Bleioxyd auf. Aber die Oelsäure des Leinöls, welche wir *Leinölsäure* nennen können, hat eine so grosse Neigung sich durch den Zutritt der Luft zu verändern, dass sie, selbst in dieser Verbindung da-

*) Ann. d. Chem. und Pharm. LI, 213.

durch leicht zerstört wird. Der Aether muss daher frei von Luft sein, und die Lösung des Bleisalzes muss in einer Atmosphäre von Kohlensäuregas oder Wasserstoffgas abdestillirt werden. Das zurückbleibende ölsaure Bleioxyd kann allerdings mit Salzsäure zersetzt werden, aber um die Veränderung der Säure zu vermeiden, so geschieht die Zersetzung am besten durch Schwefelwasserstoff, worauf die Oelsäure aus dem Schwefelblei mit luftfreiem Aether ausgezogen wird, den man sogleich wieder abdestillirt, mit Beachtung der vorhin angeführten Vorsichtsregeln, welche Sacc jedoch nicht angewandt zu haben scheint, weil er nur eine rasche Verdunstung angibt. Die Oelsäure ist dünnflüssig, hellgelb, geruchlos, und im Uebrigen der gewöhnlichen Oelsäure ähnlich, von der sie sich jedoch durch ihre Zusammensetzung unterscheidet. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus (C = 75,0):

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	75,56	46	76,03
Wasserstoff	10,65	78	10,74
Sauerstoff	13,79	6	13,23,

$= \dot{H} + C^{46}H^{76}O^{5}$. Diese Formel ist jedoch nicht durch die Analyse irgend eines ölsauren Salzes bestätigt worden.

Die gewöhnliche Oelsäure ist nach Varrentrapp's Analyse $= \dot{H} + C^{44}H^{78}O^{4}$ (= 78,845 C, 11,615 H und 9,540 O, C = 75,12). Der Unterschied zwischen ihnen ist dann:

Leinölsäure	= 46C + 76H + 5O
Gewöhnliche Oelsäure	= 44C + 78H + 4O
Unterschied	= + 2C − 2H + 1O.

Die Margarinsäure zeigte sich in Rücksicht auf ihre Eigenschaften und Zusammensetzung, welche sowohl durch die Analyse der Säure als auch ihres Bleisalzes bestimmt wurde, vollkommen gleich mit der in den nicht trocknenden Oelen.

Um sie rein zu bekommen, wandte er ein eignes Verfahren an, welches darin bestand, dass er die Natronseife von Leinöl in halb trocknem Zustande und zerkrümelt zu einer dünnen Schicht ausbreitete und sie sich so in der Luft verändern liess, wodurch die Oelsäure zerstört wurde und die Seife nach 2 bis 3 Wochen zu einer dunkelgelben Masse eingetrocknet war, welche er in einer siedenden verdünnten Lauge von kaustischem Kali auflöste, wodurch eine dunkelbraune, fast schwarze Flüssigkeit erhalten wurde, aus der sich das unzerstörte margarinsaure Natron durch Kochsalz abschied, während die Producte von der zerstörten Oelsäure in der Lösung zurückblieben. Durch Auflösen in warmer Lauge und Wiederausfällen des margarinsauren Natrons mit Kochsalz, was noch einige Male wiederholt wurde, bekam man dieses Salz rein. — Aus der braunen mit Kochsalz gesättigten Lösung schied Salzsäure nach dem Filtriren einen braunen harzartigen Körper ab.

Das Leinöl wurde durch Verbrennung analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	78,05	528	77,92
Wasserstoff	10,83	870	10,58
Sauerstoff	11,12	54	11,50.

Dies kommt sehr nahe:

1 At. margarins. Lipyloxyd = 37C + 70H + 4 O
10 At. leinölsauren Lipyloxyd = 490C + 800H + 600
= 527C + 870H + 640

Sacc bemerkt, dass dies den Atomzahlen des Leinöls so entspreche, dass es sich nur um 10 Atome Sauerstoff unterscheide, welche die Formel mehr hat, was aber der grossen Neigung des Oels zugeschrieben werden könne, sich in der Luft zu oxydiren, worin es sich sehr rasch mit einer Haut bedeckt. — Diese Bemerkung ist jedoch insofern nicht richtig, als sie wohl als eine Erklärung des Umstandes angesehen werden kann, dass das Oel mehr Sauerstoff enthielte, als die Formel ausweist, aber sie kann nicht auf das umgekehrte Verhältniss angewandt werden, dass sie weniger enthalte. Ausserdem findet noch eine Abweichung statt, welche Sacc nicht bemerkt hat, nämlich dass in den Atomzahlen des Oels 1 Atom Kohlenstoff mehr als in der Formel enthalten ist.

Aber ungeachtet dieser Abweichungen halte ich die Vergleichung für sehr interessant. Unmöglich wird die Zusammensetzung des Oels genau mit der Formel übereinstimmen können, weil alle diese Oele eine kleine Quantität fremder darin aufgelöster Stoffe enthalten, deren Abscheidung auf mehrfache Weise glückt, aber wozu er keinen Versuch angestellt zu haben scheint.

Die eigentlich wichtige Seite der Untersuchung des Leinöls liegt in dem Studium der Metamorphosen der Leinölsäure, welche die ausgedehnte Anwendung des Oels zu Firnissen begründet. Er hat sie nicht ganz ausser Acht gelassen, aber anstatt diese Untersuchung zu vereinfachen durch das Studium der freiwilligen Veränderung der

Leinölsäure oder ihrer Salze in der Luft oder durch oxydirende Reagentien, welche dem oxydirten Körper nichts Anderes mittheilen, z. B. Bleisuperoxyd, Salze von leicht zu Oxydul reducirbarem Metalloxyden, unterchlorigsaures Alkali, u.s.w., so hat er nur die freiwillige Zersetzung des leinölsauren Natrons angewandt, um das margarinsaure Natron rein zu bekommen. Er bestrich die Oberfläche von Holz mit einer Lösung von leinölsaurem Bleioxyd in Aether und fand, dass sie einen gelben Ueberzug zurückliess, welcher nicht fest haftete, sondern sich leicht abschuppte; aber die eigentlich ausgeführten Versuche geschahen mit Salpetersäure und Leinöl, wodurch sich Producte einmengten, welche sich nicht so leicht erkennen liessen, da jedes derselben nicht vorher in abgeschiedener Form bekannt war.

Wird 1 Theil Oel auf ein Gemenge von 2 Th. Scheidewasser mit dessen 4fachen Volum Wasser gegossen, so färbt sich das Oel bei gelinder Erwärmung schön roth, darauf fängt dasselbe an sich zu zersetzen, indem Gasblasen darin aufsteigen, die aber nicht nach salpetriger Säure riechen. Bald darauf verwandelt sich das Oel in eine rothe, membranähnliche Masse, unter starker Entwickelung von rothen Dämpfen. Durch das entwickelte Gas wird die Haut zu einer grossen Blase ausgedehnt, so dass sie zerrieben werden muss um sie in der Flüssigkeit zurückzuhalten. Diese Membran ist zähe und elastisch und sie zeigt sich beim Ausziehen seideähnlich. Zuletzt wird sie gelb und einem schmierigen Harz ähnlich, welches beim Erkalten erstarrt und dann eingemengte Krystallschuppen zeigt.

Aus der sauren Mutterlauge schiessen beim Erkalten Oxalsäure und Korksäure an.

Der harzähnliche Körper wurde mit Wasser gekocht, um ihn von der sauren Mutterlauge zu befreien, wobei er sich mit Blasen anfüllte und die Dämpfe einen an Pfeffermünze erinnernden Geruch hatten. Darauf löste er sich in kaltem Alkohol auf, wobei er ein wenig Margarinsäure zurückliess. Nach der Verdunstung des Alkohols blieb ein rothbraunes Harz zurück, welches sich mit kaustischem Alkali zu einer rothen Masse vereinigte, welche die ganze Flüssigkeit zu einer Gallert absorbirte. Säuren schieden daraus ein dunkelbraunes Harz ab, welches aber auf der Flüssigkeit schwamm.

Dieser Körper ist bis zu einem gewissen Grade in reinem, siedenden Wasser auflöslich, wobei er sich theilt in ein Harz, welches leichter als Wasser ist und darauf schwimmt, und in ein anderes, welches zu Boden sinkt. Die Lösung in Wasser liess beim Verdunsten das Harz unverändert zurück.

Die Producte der fortgesetzten Zersetzung des Leinöls durch Salpetersäure sind ausser diesem Harz: Oxalsäure, eine grosse Menge Korksäure, Pimelinsäure, Kohlensäure und Wasser. Die Leinölsäure allein gibt ein schmieriges, gelbes Harz und viele Korksäure. Dieses Harz wird beim Kochen mit Wasser zuletzt braun.

Die Margarinsäure allein gibt Bernsteinsäure, aber keine Korksäure oder Pimelinsäure, und da die letztere ebenfalls nicht aus Oxalsäure gebildet wird, so ist es klar, dass zu ihrer Bildung ein Gemenge von Oelsäure und Margarinsäure erforderlich ist. 2 At. Bernsteinsäure und 1 At. Kork-

säure geben unter Hinzukommen von 2 At. Kohlenstoff die Elemente für 2 At. Pimelinsäure.

Reinigung des Leinöls von Schleim.

Ein Ungenannter *) schlägt vor, das Leinöl mit schwefelsaurem Bleioxyd in dem Verhältnisse zusammen zu reiben, dass es wie eine Milch aussieht, es dann im Laufe von 3 oder 4 Tagen von Zeit zu Zeit damit umzuschütteln, und darauf das Bleisalz daraus wieder absetzen zu lassen. Nachdem dies stattgefunden hat, ist das Oel klar und blass, und auf dem schwefelsaurem Bleioxyd liegt eine schleimige Haut, welche davon abgehoben werden kann, nachdem das klare Oel abgegossen worden ist. Das Bleisalz kann dann zur Reinigung einer neuen Quantität Oel angewandt werden. Es wird angegeben, dass das abgegossene Oel ein rasch trocknender Firniss sein soll, der zu hellen Farben anwendbar sei.

Wachs.

Levy hat bei der Versammlung der Skandinavischen Naturforscher zu Christiania im Juli des verflossenen Jahrs verschiedene chemische Untersuchungen über mehrere Arten von Wachs mitgetheilt, aber ich habe noch nicht Gelegenheit gehabt sie im Druck zu sehen.

Mulder **) hat das wachsartige Fett aus verschiedenen Pflanzentheilen untersucht.

Das aus Vogelbeeren (den Früchten von Sorbus aucuparia), ausgezogen durch Aether und so viel wie möglich von dem rothen Farbestoff befreit, wurde eben so zusammengesetzt gefunden, wie das auf ähnliche Weise aus der Wurzelrinde des Apfelbaums erhaltene, nämlich aus (C = 76,44):

*) Chem. Gazette, No. 37, p. 525.
**) Scheik. Onderzoek., II, 157.

	Aepfelbaum	Vogelbeeren	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	69,17	68,89	40	68,67
Wasserstoff	8,91	9,22	64	8,94
Sauerstoff	21,92	21,99	10	21,39

Aus Gras und den Blättern von Syringa vulgaris wurde Wachs durch Aether ausgezogen. Die erhaltenen grünen Lösungen wurden abdestillirt, der Rückstand in warmem Alkohol aufgelöst, woraus sich dann Wachs beim Erkalten absetzte, welches einige Male aufgelöst und daraus wieder absetzen gelassen wurde, um es rein zu erhalten. Bei der Analyse wurde es zusammengesetzt gefunden aus:

	Gras	Syringa vulg.	Atome
Kohlenstoff	79,83	80,46	15
Wasserstoff	13,33	13,28	30
Sauerstoff	6,48	6,26	1

Dies stimmt so mit den Analysen, welche van der Vliet (Jahresb. 1840, S. 477) und Levy (Jahresb. 1845, S. 467) mit gewöhnlichem Wachs ausgeführt haben, überein, dass Mulder glaubt, dass es für gewöhnliches Wachs genommen werden könne.

Er stellt einige Vermuthungen auf über die Bildung von Wachs aus Stärke und Wasser unter Abscheidung von Sauerstoff durch den Einfluss von Blattgrün. Aber solche Vermuthungen kommen noch viel zu früh, weil wir noch keine richtige Kenntniss von der Natur des Processes gewonnen haben, durch welchen Sauerstoffgas aus den grünen Theilen der Pflanzen im Tageslichte entwickelt wird; solche Vorstellungen fallen daher zu sehr in das Gebiet der Probabilitäts-Physiologie, dessen Betretung wir vermeiden müssen. Mulder hat jedoch für seine Vermuthung den Grund,

dass man durch Auspressen der Säfte von frischen grünen Pflanzen ein Satzmehl erhalte, worin gleichzeitig Blattgrün und Wachs und häufig auch Stärke enthalten sind. Das Blattgrün wird ausserdem stets von Wachs begleitet.

Verfälschung des Wachses mit Talgsäure.

Man hat angefangen, das Wachs mit Talgsäure zu verfälschen, welche weniger kostet als das Wachs. Regnard *) gibt folgende Methode an, um sie darin zu entdecken: das Wachs wird mit reinem Wasser gekocht, welches ein wenig Talgsäure auflöst und dadurch die Eigenschaft erhält, Lackmuspapier zu röthen. Wird es mit klarem Kalkwasser geschmolzen und darauf flüssig erhalten, so bildet sich talgsaure Kalkerde, wodurch die Flüssigkeit trübe wird und die Eigenschaft verliert, die blaue Farbe des gerötheten Lackmuspapiers wieder herzustellen. Unter reinem Wachs bleibt die Flüssigkeit klar.

Da ein Chemiker gefunden hat, dass sich Talgsäure beim Zusammenschmelzen von Wachs mit Kalihydrat bildet, und dieses von Anderen (Jahresb. 1845, S. 468) in Abrede gestellt wird, so kann leicht die Frage entstehen, ob nicht das in dem ersteren Falle angewandte Wachs mit Talgsäure verfälscht gewesen ist.

Flüchtige Oele. Terpenthinöl.

Ich erwähnte im Jahresberichte 1843, S. 301, der Versuche von Bromeis über die Behandlung des Terpenthinöls mit Salpetersäure, wodurch er eine krystallisirende Säure bekommen hat, für die er die Formel $\dot{H} + C^{14}H^{18}O^{7}$ gab, während der Wasserstoffgehalt in seiner Analyse der Formel $\dot{H} + C^{14}H^{20}O^{7}$ entspricht. Nachher führte ich im

*) Journ. de Ch. med. 2 Ser. X, 328.

Jahresberichte 1844, S. 409, an, dass Weppen durch Digestion des Terpenthinöls mit Bleioxyd eine dabei gebildete und mit dem Bleioxyd verbundene Säure enthalten habe, welche nach der Zersetzung des Bleisalzes durch Schwefelwasserstoff mit dem Schwefelblei ungelöst blieb, aus dem sie dann mit Alkohol ausgezogen und nach dessen Verdunstung krystallisirt erhalten wurde. Nach einer Analyse von Kolbe hat sie dieselbe procentische Zusammensetzung wie die von Bromeis analysirte. Keiner von ihnen hat ein Salz von dieser Säure durch Verbrennung analysirt.

Rabourdin *) hat die Untersuchung über das Verhalten des Terpenthinöls zu Salpetersäure wieder aufgenommen. Er fand, dass wenn man 100 Theile gewöhnlicher Salpetersäure (Acide nitrique du commerce, deren Stärke nicht angegeben worden ist) mit einem gleichen Volum Wasser verdünnt und 5 bis 6 Theile Terpenthinöl hinzumischt und das Gemische im Wasserbade zwischen + 80° und + 90° erhält, eine heftige Entwickelung von Gas stattfindet, worin kein Stickoxydgas enthalten ist. Wenn diese Gasentwickelung anfängt nachzulassen, so wird mehr Oel hinzugesetzt, und man kann auf diese Weise allmälig bis zu 40 Theilen Terpenthinöl hinzumischen. Man erhitzt dann bis zum Sieden, so dass sich die in Harz verwandelte Masse auflöst. Darauf wird die saure Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, wodurch sich ein safrangelber harzähnlicher Körper niederschlägt, der aber nicht weiter untersucht wurde, was er wohl verdient hätte. Nachdem dieser abfiltrirt

*) Journ. de Pharm. et de Ch. VI, 185.

worden ist, wird die Flüssigkeit im Wasserbade bis zur Syrupdicke verdunstet. Sie muss nun tief dunkelbraun sein und sie gibt nach einiger Zeit einen reichlichen blättrigen Anschuss, von dem man die Mutterlauge abtropfen lässt. Der Anschuss wurde dann durch wiederholtes Umkrystallisiren mit siedendem Wasser gereinigt. Durch die Analyse wurde er als das Quadroxalat von Ammoniumoxyd $= \dot{N}H^4 \ddot{C} + 3\dot{H}\ddot{C} + 4\dot{H}$ erkannt.

Der abgetropfte braune Syrup setzte, als er mit seinem gleichen Volum Salpetersäure vermischt und damit wieder bis zum Syrup eingekocht worden war, eine Säure ab, welche nach folgender Methode in grösserer Menge erhalten wurde.

Man erhitzt gewöhnliche Salpetersäure (Acide nitrique du commerce) bis zu $+60^0$ und setzt Salpetersäure in kleinen Portionen nach einander hinzu, welches die Säure mit einer solchen Heftigkeit zersetzt, dass sich mitunter kleine Deflagrationen zeigen. Man setzt das allmälige Hinzumischen fort, aber nicht so weit, dass nicht noch unzersetzte Salpetersäure in Ueberschuss bleibt. Zuletzt erhitzt man bis zum Sieden, so dass sich das Harz auflöst. Nach dem Erkalten wird dieses durch Wasser daraus niedergeschlagen und die davon abfiltrirte saure Flüssigkeit im Wasserbade bis zur Syrupdicke verdunstet. Beim Erkalten schiesst dann viel Oxalsäure daraus an. Die Mutterlauge lässt man davon abtropfen, verdünnt sie mit Wasser, um daraus einen Rückhalt von dem Harze abzuscheiden, worauf man sie wieder bis zur Syrupdicke verdunstet. Im Laufe einiger Tage scheiden sich dann daraus reichlich Krystalle von der neuen Säure ab. Sollte diese

nicht daraus anschiessen, so muss der Syrup mit seinem gleichen Volum Salpetersäure vermischt und damit wieder abgedunstet werden. Man lässt die Krystalle abtropfen, wäscht sie mit wenig kaltem Wasser ab und reinigt sie durch 2 oder 3 Umkrystallisirungen mit siedendem Wasser. Zuletzt löst man sie in Alkohol und überlässt die Lösung der freiwilligen Verdunstung, wodurch sie grösser erhalten werden. Sie bilden dann gerade, rectanguläre Prismen mit langer 4seitiger Zuspitzung, oder keilähnliche Octaëder. Sie sind sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Aether. Der Geschmack ist rein und scharf sauer. Sie verändern sich nicht durch Salpetersäure, werden aber durch Schwefelsäure geschwärzt. Bei der trocknen Destillation schmelzen sie bei $+200^{0}$, kommen dann bei dieser Temperatur ins Sieden, indem sich Kohlensäuregas entwickelt und eine andere Säure überdestillirt, ohne dass ein Rückstand bleibt. Sie wurden zusammengesetzt gefunden aus ($C = 75,0$):

	Die wasserhaltige Säure.			Das Silbersalz.		
	Gefunden	At.	Berechnet	Gefunden	At.	Ber.
Kohlenstoff	53,08	14	53,17	56,33	14	56,38
Wasserstoff	6,46	20	6,32	6,13	18	6,04
Sauerstoff	40,51	8	40,51	37,54	7	37,58

$= C^{14}H^{18}O^{7}$ und $\dot{H} + C^{14}H^{18}O^{7}$.

Alle Salze dieser Säure sind leicht löslich in Wasser. Nur Eisenoxydsalze geben in ihren Salzen mit alkalischer Basis einen Niederschlag.

Das *Bleisalz* wird durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Bleioxyd erhalten. Nach dem Verdunsten der Lösung bis zur Syrupdicke schiesst es daraus in kleinen Krystallen an, welche sich

zu blumenkohlähnlichen Verzweigungen zusammenfügen. Es ist sehr leicht löslich in Wasser und schmeckt süss wie Bleizucker. Beim Kochen mit Bleioxyd löst es noch mehr Oxyd auf, wodurch es basisch wird, aber aufgelöst bleibt, und noch schwieriger als das neutrale Salz krystallisirt.

Das *Silbersalz* wird durch doppelte Zersetzung von neutralem salpetersauren Silberoxyd mit dem Kalisalze der neuen Säure erhalten, beide in etwas starken Auflösungen, aus denen es sich in Gestalt eines weissen Magma's niederschlägt, welches nach dem Abtropfen in siedendem Wasser aufgelöst wird, woraus es dann beim Erkalten in glänzenden, vierseitigen Nadeln anschiesst. Wahrscheinlich wird dieses Salz am besten erhalten, wenn man kohlensaures Silberoxyd direct in der siedenden Säure auflöst, die Lösung filtrirt und krystallisiren lässt.

Rabourdin nennt diese Säure *Acide terebilique*, was wir mit *Terebinsäure* übersetzen können, und er glaubt, dass sie eine isomerische Modification von der von Bromeis beschriebenen Terpenthinsäure sei, ein Punkt, welcher genauer bestimmt werden muss.

Bromeis hat für seine Säure dieselbe Formel gegeben, wie Rabourdin für diese. Aber ich habe im Jahresberichte 1843, S. 302, gezeigt, dass sein analytisches Resultat genau für die Formel $\dot{H} + C^{14}H^{20}O^{7}$ passt. Ist dieser Unterschied in der Zusammensetzung gegründet? Das Verhalten zu Erden und Metalloxyden ist insofern gleich, dass sie durch Bromeis' Säure ebenfalls nicht gefällt werden, selbst nicht durch basisches essigsaures Bleioxyd. Aber sie unterscheiden sich dadurch, dass seine Säure schwieriger schmilzt, sich dann

aufbläht und bei der trocknen Destillation verkohlt wird, während Rabourdin's Säure schmilzt und, wie wir gesehen haben, sich ohne Rückstand sublimirt. Auch ist die angegebene Krystallform nicht völlig gleich. Bromeis gibt vierseitige, an den Enden schief abgestumpfte Prismen an.

Weppen's Säure hat ganz dieselbe procentische Zusammensetzung wie die von Bromeis. Ihre Sättigungscapacität ist nicht ausgemittelt worden. Gleichwie Bromeis' Säure gibt sie keine Krystalle, sondern eine braune und zähe Masse, so oft sie bis zur Trockne abgedunstet wird. Dagegen fällt ihre Auflösung in Wasser die Metallsalze, wenn man sie mit deren Lösungen vermischt. Die Untersuchung dieser Verhältnisse wäre ein nicht unwichtiger und nicht sehr schwieriger Gegenstand für chemische Forschung.

Pyroterebinsäure.

Wird die Terebinsäure der trocknen Destillation unterworfen, so entwickelt sich Kohlensäuregas, während ein ölartiges Liquidum überdestillirt, welches, um es von mitgefolgter Terebinsäure zu befreien, noch ein Mal überdestillirt werden muss, worauf es dann *Pyroterebinsäure* ist.

Die Pyroterebinsäure ist ein farbloses, ölartiges Liquidum, welches das Licht stark bricht und einen Geruch hat, der an Buttersäure erinnert. Der Geschmack ist brennend, ätherartig, worauf sich auf der Zunge ein weisser Fleck bildet. Sie erstarrt nicht bei -20^{0}, siedet unter $+200^{0}$, hat 1,01 specif. Gewicht. Sie verändert sich nicht in der Luft und braucht 25 Theile Wasser zu ihrer Auflösung, aber sie löst sich viel leichter in Alkohol und in Aether. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	63,04	12	63,09
Wasserstoff	8,78	20	8,76
Sauerstoff	28,18	4	28,15.

Ohne eine Analyse von einem Salze dieser Säure anzuführen, gibt er dafür die Formel = $\dot{H} + C^{12}H^{18}O^{3}$. Demnach wird 1 Atom von der wasserhaltigen Terebinsäure durch die trockne Destillation in 1 At. wasserhaltige Pyroterebinsäure und in 2 Atome Kohlensäure zersetzt. Die Salze von dieser Säure sind schwierig krystallisirt zu erhalten. Die meisten sind in Wasser auflöslich, so dass verdünnte Lösungen von Metallsalzen nicht durch pyroterebinsaures Alkali gefällt werden. Aus concentrirter Lösung des Bleisalzes und des Silbersalzes wird das Blei- und Silbersalz niedergeschlagen. Das erstere wird sehr leicht durch Tageslicht geschwärzt und das letztere verliert beim Waschen Säure, so dass es basisch wird.

Terpenthinhydrat.

Rammelsberg*) hat die Krystallform des Terpenthinhydrats beschrieben und abgebildet. Es bildet rhombische Prismen, mit Winkeln von 77°, 37′ und 102°, 23′, dem trimetrischen (1- und 1-axigen) System angehörend. Häufig ist der schäfere Winkel durch eine schmale Fläche ersetzt. Sie sind 4seitig zugespitzt, aber sie endigen sich nicht in eine Spitze, sondern sie bilden mitten auf eine keilförmige Zuschärfung von 124°, 6′, 47″.

Oel aus frischen Fichtennadeln.

Hagen**) hat das flüchtige Oel untersucht, welches durch Destillation der frischen Nadeln

*) Poggend. Ann. LXIII, 570.

**) Das. S. 574.

von Pinus silvestris mit Wasser erhalten wird. Es ist grünlich, wird aber durch Rectification mit Wasser farblos, indem auf dem Wasser ein grüner, dickflüssiger Balsam zurückbleibt. Wird es für sich destillirt, so gibt es wenige Grade über + 100° ein farbloses Oel, worauf der Siedepunkt fortwährend steigt, während das Uebergehende gelb wird und in der Retorte ein braunes Harz zurückbleibt, welches in stärkerer Hitze brenzliche Producte gibt.

Das mit Wasser rectificirte Oel hat 0,868 specif. Gewicht bei + 12°. Es riecht angenehm gewürzhaft und bricht das Licht sehr stark. Durch Destillation mit kaustischer Kalilauge verändert es sich nicht und Kalium wirkt in der Kälte nicht darauf. Es hat die Zusammensetzung des Terpenthinöls, absorbirt Salzsäuregas, erhitzt sich dabei und wird braun, aber es gibt damit keinen, oder nur Spuren von krystallisirtem Terpenthin-Kampher. (Vergl. Jahresb. 1845. S. 476.)

Flüchtiges Wachholderbeeröl mit Salpetersäure.

Stenhouse*) hat durch Analyse dargelegt, dass das flüchtige Oel in den Wachholderbeeren dieselbe Zusammensetzung wie Terpenthinöl hat. Aus diesem Grunde wollte er prüfen, ob es auch nach der von Wiggers angegebenen Methode (Jahresb. 1842, S. 335) mit Salpetersäure einen krystallisirten Körper hervorbringe. Nach einigen Monaten hatte sich eine gelbliche krystallisirte Masse abgesetzt, welche durch wiederholte Umkrystallisationen mit Alkohol in grossen, farblosen, rhombischen Prismen erhalten wurde, die bei der Analyse gaben (C = 75,12):

*) Ann. d. Chem. und Pharm. L, 155.

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	69,42	5	69,82
Wasserstoff	11,62	10	11,60
Sauerstoff	18,96	1	18,58.

Dieser Körper ist also durch die Vereinigung von 1 Atom Oel mit 1 Atom Wasser entstanden $= \dot{H} + C^5H^8$. Durch Destillation mit wasserfreier Phosphorsäure wird das flüchtige Wachholderöl daraus mit unveränderten Eigenschaften wieder erhalten. Die Krystalle lösen sich mit rother Farbe in Schwefelsäure, wobei sie Dämpfe entwickeln, welche Lackmuspapier röthen.

Oel aus Athamanta oreoselinum.

Winckler *) und Schnedermann haben das flüchtige Oel untersucht, welches durch Destillation des frischen Krauts von Athamanta oreoselinum mit Wasser erhalten wird. Es hat einen starken, gewürzhaften Geruch, ähnlich dem Ol. bacc. Juniperi. Specif. Gew. = 0,843 und Siedepunkt + 163°. Es enthält keinen Sauerstoff und ist eine von den vielen isomerischen Modificationen der Grundform des Terpenthinöls mit C^5H^8. Es vereinigt sich mit Salzsäuregas zu einem flüssigen Oel, welches bei — 15° nichts absetzt, terpenthinähnlich riecht, bei + 190° siedet und zusammengesetzt ist aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	69,68	20	69,65
Wasserstoff	9,75	34	9,83
Chlor	20,86	2	20,52
	100,29.		

Daraus folgt, dass das Atom des Oels von $C^{20}H^{32}$ ausgemacht wird.

*) Ann. der Chem. u. Pharm. LI, 336.

Saint Evre*) hat das Sassafrasöl untersucht. Als es für sich destillirt wurde, fing es bei + 115° an zu sieden, worauf der Siedepunkt bis auf + 228° stieg, wo er sich dann erhielt, bis nur noch ein braunes Harz zurück war. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

Sassafrasöl.

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	72,07	9	72,0
Wasserstoff	6,40	10	6,6
Sauerstoff	21,53	2	21,4.

Diese Berechnung kann nicht richtig sein. Man erhält bei Analysen dieser Art niemals zu wenig Wasserstoff. Es ist klar, dass das Oel ein Gemenge ist und keine Formel geben kann.

Wird das Oel mit Ammoniakgas gesättigt, so schiessen daraus bei starker Abkühlung weit unter dem Gefrierpunkte sehr grosse Krystalle an, welche farblos sind und schiefe rectanguläre Prismen zu sein scheinen. Dieses feste Oel wurde frei von Stickstoff und im Uebrigen zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	73,94	10	74,07
Wasserstoff	6,24	10	6,17
Sauerstoff	19,82	2	19,76,

$= C^{10}H^{10}O^{2}$. Ihr specif. Gewicht in Gasform variirte bei 3 Versuchen zwischen 5,80 und 5,95. Wenn sich die 22 Volumina zu 2 condensirt haben, so wiegt das Gas 5,60. Dieses krystallisirte flüchtige Oel ist nicht weiter beschrieben worden, und das Interessanteste, das ammoniakhaltige Li-

*) Ann. de Ch. et de Phys. XII, 107.

quidum, woraus es angeschossen war, ist nicht weiter berührt worden.

Wird gewöhnliches Sassafrasöl mit Brom übergossen, so entsteht eine heftige Einwirkung, indem sich gasförmige Bromwasserstoffsäure entwickelt, und, wenn dies beendigt ist, so krystallisirt das Oel. Ein wenig kalter Aether zieht dann einen Ueberschuss von Brom aus, so wie einen Bromkohlenstoff. Die Krystalle lösen sich in siedendem Aether und schiessen daraus bei der Verdunstung in Gruppen von farblosen Nadeln an. Sie sind jedoch schwierig rein zu bekommen, so dass die Analysen nicht recht zu einer Formel passen wollten. $C^{10}H^2O^2 + Br^8$ kam jedoch der Analyse der am besten gereinigten Krystalle am nächsten, aber mit einem Unterschied von 0,68 Proc. Kohlenstoff, welchen sie zu wenig enthielten.

Von Chlor wird das Oel zähe. Leitet man schweflige Säure hinein, so scheidet sich eine Verbindung von einem Theil des Oels ab, welche in dem unveränderten Theile untersinkt, die aber nicht untersucht wurde.

Chamillenöl.

Bornträger*) hat unter Wöhler's Leitung das blaue Chamillenöl analysirt. Die blaue Farbe scheint dem Oel anzugehören. Bei der Destillation ist der erste Tropfen eben so blau wie der letzte, und Lösungen des Oels in Aether und Alkohol sind ebenfalls blau, wiewohl das Gas des Oels keine sichtbare Farbe hat. Beim Schütteln mit Aether scheidet sich eine kleine Portion eines ungefärbten Oels ab, aber in starker Abkühlung setzt sich daraus kein Stearopten ab, son-

*) Ann. d. Chem. und Pharm. XLIX, 243.

dern das Ganze wird nur dickflüssiger. In verschiedenen Perioden der Destillation analysirt zeigte es sich ziemlich gleich zusammengesetzt, wiewohl das zuerst übergehende Oel stets kohlenstoffhaltiger war, wie das, was zuletzt destillirte. Der Unterschied entsprach 1,3 Procent, wie dies aus den beiden zuletzt angeführten Analysen zu ersehen ist. Vermuthlich ist es gemengt aus einem sauerstofffreien Radical mit dessen Oxyd, von denen das Radical ein wenig flüchtiger ist, als das Oxyd. Die Analysen gaben:

Kohlenstoff	79,85	79,81	79,56	78,26
Wasserstoff	10,60	10,69	10,83	—
Sauerstoff	9,55	9,50	9,61	—

Nelkenöl.

Winckler *) destillirte Nelkenöl mit Wasser und bekam als Rückstand eine graue schmierige Masse, welche $\frac{1}{10}$ vom Gewicht des Oels betrug, und woraus Aether verharztes Nelkenöl auszog, während ein weisses Pulver ungelöst zurückblieb. Dieses Pulver wurde fein gerieben und mit Salzsäure und Wasser bei $+ 85^0$ digerirt, wobei die Säure Kalk auszog und einen krystallinischen Körper zurückliess, der in siedendem Wasser unauflöslich war, sich aber in siedendem Alkohol auflöste und daraus in krystallinischen Nadeln anschoss, welche Winckler als Caryophyllin erkannt zu haben glaubt, dessen Kalkverbindung also in dem Rückstande des Oels enthalten war.

Oel aus der Gaultheria procumbens.

Ich führte im letzten Jahresberichte, S. 487, an, dass das flüchtige Oel, welches mit Wasser aus dieser Pflanze abdestillirt wird, spirylsaures Methyloxyd und von dieser Seite von Cahours

*) Jahrb. f. pract. Pharm. VII, 355.

einer genaueren Untersuchung unterworfen worden sei. Ueber das Resultat dieser Untersuchung werde ich Gelegenheit nehmen, beim spirylsauren Methyloxyd ausführlich zu berichten.

Aber es enthält noch ein anderes flüchtiges Oel, wiewohl in sehr geringer Menge, ungefähr $\frac{1}{10}$, welches *Gaultherilèn* genannt worden ist.

Um dieses von dem spirylsauren Methyloxyd abzuscheiden, wird es mit einer Lauge von kaustischem Kali destillirt, worin die Spirylsäure zurückgehalten wird, während das flüchtige Oel und ein wenig neugebildeter Holzalkohol mit dem Wasser überdestilliren. Es wird dann von diesen abgeschieden und der möglicherweise der Zersetzung entgangene Aether durch ein wenig Kalilauge weggewaschen. Darauf wird es mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und für sich rectificirt.

Es ist farblos, dünnflüssig, riecht angenehm, etwas pfefferartig. Siedepunkt $= + 160^\circ$. Specif. Gewicht in Gasform $= 4,92$. Durch Salpetersäure wird es oxydirt und aufgelöst, worauf Wasser einen harzähnlichen Körper daraus niederschlägt. Mit Chlor und Brom entwickelt es die Wasserstoffsäuren derselben, indem es sich mit einem Theil des Salzbilders vereinigt und dadurch zähe wird. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	88,0	10	88,23
Wasserstoff	12,2	16	11,77
	100,2.		

Dies ist die Zusammensetzung des Terpenthinöls, dessen specif. Gewicht in Gasform es auch hat.

Oel aus Betula lenta.

Proctor *) hat gefunden, dass alle Theile von der in Amerika wachsenden Betula lenta (sweet birch, black birch) dasselbe Oel enthalten, wie die Gaultheria procumbens, aber dass dieses Oel, wiewohl es durch Destillation mit Wasser daraus erhalten wird, doch dem grösseren Theil nach dabei zusammengesetzt wird, gleichwie Bittermandelöl und Senföl. Er zog die Rinde des Holzes mit Alkohol und darauf mit Wasser aus. In keinem von beiden war das flüchtige Oel enthalten. Als er aber dann den Alkohol verdunstete, den Rückstand mit dem Wasserextract vermischte und nun destillirte, so bekam er ein nach dem Oel riechendes Destillat, welches die Reactionen des Oels hervorbrachte, z. B. die purpurrothe Farbe mit Eisenoxydsalzen.

Das Oel aus der Betula lenta hat den Geruch und Geschmack des Oels aus der Gaultheria (s. weiter unten spirylsaures Methyloxyd bei den Methyloxydverbindungen) und 1,173 specifisches Gewicht. Es wird in der Luft roth, aber bei der Rectification farblos. Es löst sich unbedeutend in Wasser, aber leicht in Alkohol und in Aether. Seine Lösung färbt aufgelöste Eisenoxydsalze purpurroth. Es vereinigt sich mit Alkalien, Erden und mehreren Metalloxyden, und lässt sich durch Schwefelsäure unverändert wieder abdestilliren. Durch Kochen mit überschüssigem Kali gibt es spirylsaures Kali und durch Auflösen in Ammoniak das Amid der Spirylsäure, welches daraus in Krystallen erhalten wird. Im Uebrigen gibt es

*) Pharm. Centralblatt, 1844, S. 473.

mit Chlor, Jod und Salpetersäure alle dieselben Producte, wie spirylsaures Methyloxyd.

Um Kenntniss über den Körper in dem Alkohol-Extracte zu bekommen, welcher die Bildung des Oels mit dem Wasserextracte veranlasst, zog er die zu Pulver geriebene Rinde mit Alkohol aus, destillirte den Alkohol wieder ab, und behandelte den Rückstand mit Wasser. Die dadurch erhaltene Lösung wurde mit Bleioxydhydrat digerirt, um dadurch Gerbsäure, Farbstoff und Zucker (?) wegzunehmen, die fast farblose Lösung bis zur Trockne verdunstet und den Rückstand mit Alkohol behandelt. Diese Lösung im Alkohol gab dann beim Verdunsten einen Syrup, welcher zu einer gummiähnlichen Masse eintrocknete, in welcher sich keine Merkmale von Krystallisation zeigten, und worin nach seiner Ansicht ein eigenthümlicher Körper enthalten sein sollte, welcher krystallisiren müsste, was aber durch einen anderen eingemengten Körper verhindert werde. Er nennt denselben *Gaultherin*. Als diese trockne Masse der trocknen Destillation unterworfen wurde, gab sie Gaultherinöl, gemengt mit brenzlichen Producten. Sie gibt dieses Oel auch durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure. Durch Destillation mit verdünnter Salpetersäure gibt sie gelbe, in Alkohol lösliche Nadeln, welche mit dem Wasser in die Vorlage übergehen. Von rauchender Salpetersäure wird sie mit gelber Farbe aufgelöst, und Wasser scheidet dann gelbliche Krystalle daraus ab.

Wird dieser gummiähnliche Körper mit Barythydrat gekocht, die Flüssigkeit filtrirt, die Baryterde genau daraus abgeschieden, und die Säure

dann mit kohlensaurem Bleioxyd gesättigt, so erhält man ein lösliches Bleisalz, welches, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, eine saure Flüssigkeit gibt, aus welcher durch Verdunsten eine Säure krystallisirt erhalten wird, welche er für neu hält und welche er *Gaultherinsäure* nennt. Sie ist leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Aether, gibt gummiähnliche Salze mit Basen, aus denen durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure Gaultherinöl erhalten wird.

Aus dem Wasserextracte der Rinde konnte nichts abgeschieden werden, was dem Emulsin ähnlich ist.

Ostindisches Grasöl.

Stenhouse *) hat das sogenannte ostindische Grasöl untersucht, welches aus Andropogon Iwarancusa erhalten werden soll, aber welches er mit dem Oel von Andropogon calamus aromaticus (dem Nardus der Alten) für identisch hält.

Das Oel ist gelb, hat einen angenehmen Rosengeruch, der schwächer ist als von Ol. Rosae. Es schmeckt scharf und angenehm, an Citronenöl erinnernd. Es ist neutral und schwimmt auf Wasser.

Die Probe, welche vermuthlich alt war, enthielt viel Harz, welches bei der Rectification mit Wasser in der Retorte zurückblieb. Das Destillat war farblos. Der Siedepunkt fand bei $+147^{\circ}$ statt, worauf er bis auf $+160^{\circ}$ stieg, wo er dann stationär blieb.

Das Oel wurde zusammengesetzt gefunden aus ($C = 75{,}12$):

Kohlenstoff	83,61
Wasserstoff	11,47
Sauerstoff	4,92.

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. L, 157.

Dieses Oel ist aber ein Gemisch von zweien, einem sauerstoffhaltigen und einem sauerstofffreien. Das erstere wird durch Behandlung mit Natrium unter Entwickelung von Wasserstoffgas zerstört, indem sich eine harzähnliche Masse bildet, von der das sauerstofffreie Oel abgegossen und destillirt werden kann. Bei der Analyse wurde dieses vollkommen eben so zusammengesetzt gefunden wie Terpenthinöl $= C^5H^8$. Dieses Oel absorbirt rasch Sauerstoff aus der Luft und lässt bei jedesmaliger Rectification Harz zurück.

Oleum Rad. Gei urbani.

Buchner d. Aelt. *) bemerkt, das das flüchtige Oel, welches in kleiner Menge durch Destillation der Nelkenwurzel (Rad. Gei urbani) erhalten wird, mit seiner Aehnlichkeit, die es im Geruch mit dem Nelkenöl hat, auch die Aehnlichkeit damit verbindet, dass ein Theil desselben eine Säure ist, welche sich mit Basen vereinigt, so dass er sich mit alkalischen Lösungsmitteln daraus ausziehen lässt, und dann aus der Lösung durch Schwefelsäure wieder abdestillirt werden kann.

Es verdiente wohl untersucht zu werden, ob nicht dieses Oel, wie Rabourdin von dem Valerianaöl angegeben hat, in weit grösserer Menge erhalten wird, wenn man bei der Destillation der Nelkenwurzel mit Wasser Schwefelsäure hinzusetzt, um das saure Oel von den Basen abzuscheiden, womit es verbunden sein kann und von denen es zurückgehalten wird.

Bittermandelöl und dessen Metamorphosen.

Ich führte im letzten Jahresberichte, S. 484. an, dass es Laurent geglückt ist, das Radical des Bittermandelöls darzustellen, welches er *Stil-*

*) Buchn. Repert. z. R. XXXV, 19.

bén genannt hat. Er hat nun seine Versuche ausführlicher beschrieben *).

Man erhitzt in einer Retorte mit tubulirter Vorlage und Gasableitungsrohr Schwefelpikramyl = $C^{14}H^{12} + 2S$ (Jahresb. 1843, S. 326). Es schmilzt dabei bald. Lässt man es dann rasch erkalten, so erstarrt es langsam zu einer klaren, durchsichtigen Masse, welche vor dem Erstarren in Fäden gezogen werden kann, und welche, nachdem sie erhärtet ist, keine Merkmale von Krystallisation zeigt. Wird sie wieder geschmolzen und einige Minuten lang geschmolzen erhalten, so entwickelt sie eine Menge Schwefelwasserstoff, während sich in der Vorlage ein wenig Schwefelkohlenstoff ansammelt, von dem jedoch der grösste Theil durch das Schwefelwasserstoffgas weggeführt wird. Hat diese Gasentwickelung aufgehört, so krystallisirt die Masse beim Erkalten, und man kann dann die Temperatur sehr erhöhen, ohne dass der Rückstand in der Retorte eine Veränderung erleidet, und bei einem gewissen Punkte destillirt er unverändert über. Das, was hierbei übergeht, ist ein Gemenge von zwei Körpern, von denen einer, das Pikramyl, flüchtiger ist und während der ersten Hälfte der Destillation in grösserer Menge erhalten wird. Der andere weniger flüchtige Körper ist eine Schwefelverbindung und macht den grösseren Theil von dem aus, was nachher überdestillirt. Beide krystallisiren beim Erkalten, der erstere in Schuppen und der letztere in Nadeln. Man scheidet sie durch Kochen mit Alkohol, worin sich die Schwefelverbindung we-

*) Revue scientif. et industr. XV, 373.

nig auflöst und woraus das Pikramyl beim Erkalten anschiesst. Man lässt die Krystalle abtropfen, legt sie in einen Glaskolben mit flachem Boden und übergiesst sie darin mit mehr siedendem Aether, als zu ihrer Auflösung erforderlich ist. Der Kolben wird dann offen gelassen und der Aether langsam daraus verdunsten gelassen, wobei das Pikramyl in schönen und reinen Krystallen anschiesst.

Das Pikramyl bildet farblose, rhomboidale Blätter, die denen von Naphtalin nicht unähnlich sind, und von denen Laurent eine Zeichnung und Winkelberechnung gegeben hat. Sie haben Perlmutterglanz und sind höchst ähnlich den blättrigen Krystallen vom Stilbit, wovon Laurent den Namen Stilbèn abgeleitet hat. Die Winkel des Rhomboëders sind 53°, 3′ und 126°, 7′. Schmelzpunkt = + 118°; aber in der Ruhe lässt es sich zuweilen bis auf + 110° abkühlen, selbst bis zu + 100°, ehe es wieder erstarrt und krystallisirt. Wird es berührt, so erstarrt es bei + 118°. Siedepunkt = 292°. Specif. Gewicht in Gasform = 8,2 bis 8,4. Es destillirt unverändert über, ist unlöslich in Wasser, leichter löslich in siedendem als in kaltem Alkohol, und schiesst daraus beim Erhalten wieder in Krystallverbindungen an, welche aus einer Reihe von rhomboidalen Blättern gebildet werden, die mit den spitzen Winkeln und in der Richtung der längeren Diagonale zusammengewachsen sind. Aether löst mehr davon auf als Alkohol. Es löst sich in Schwefelsäure auf und gibt damit eine gepaarte Schwefelsäure, welche noch nicht untersucht worden ist. Concentrirte Chromsäure wirkt in der Wärme hef-

tig auf das Pikramyl ein und gibt bei der Destillation mit wenig Wasser ölartige Tropfen, welche allem Anscheine nach Pikramylbioxyd, d. h. wiederhergestelltes Bittermandelöl sind.

Das Pikramyl wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff	93,18	93,32	14	93,334
Wasserstoff	6,66	6,66	12	6,666
	99,84	100,04		

14 Volumen Kohlengas und 12 Volumen Wasserstoffgas haben sich zu 1½ Volum Pikramylgas condensirt, denn

14 Volumen Kohlengas $= 11{,}62314$
12 „ Wasserstoffgas $= 0{,}82560$
$= 12{,}44874$,

was mit 1,5 dividirt 8,299 gibt, also sehr nahe der Zahl 8,4, welche nach der Dumas'schen Methode erhalten worden ist.

Bei dem einen von seinen Versuchen fand Laurent das specif. Gewicht des Gases nur $= 8{,}2$. Dieser Versuch wurde nach einer von ihm ausgedachten Methode ausgeführt, nach welcher er jedoch kein so genaues Resultat geben kann, wie nach der von Dumas. Aber durch Verrechnung in den Gewichten der Volumen war Laurent zu dem Resultat gekommen, dass das berechnete specif. Gewicht des Gases $= 8{,}13$ sein sollte, und er gab daher dem nach seiner eignen Methode gefundenen Resultate $= 8{,}2$ den Vorzug.

Das specif. Gewicht des Pikramylgases ist so hoch, dass man daraus deutlich einsieht, dass es nicht aus $C^7 H^6$ bestehen kann, weil sich dann diese 13 Volumen zu nur ¾ von 1 Volum verdich-

tet haben würden. Es ist also klar, dass die geringste Anzahl von einfachen Atomen, welche es enthalten kann, $= C^{14}H^{12}$ ist, was auch gut mit dem bekannten Verhalten des Pikramylbioxyds (Bittermandelöls) übereinstimmt, welches durch Aufnahme von 1 Atom Sauerstoff in 1 Atom wasserhaltige Benzoësäure übergeht.

Pikramylchlorür (Chlorure de Stilbène L.) wird erhalten, wenn man Chlorgas von geschmolzenem Pikramyl absorbiren lässt. Es vereinigt sich im Anfange mit dem Chlor ohne dabei Salzsäure zu entwickeln, und sobald man deren Bildung bemerkt, wird das Zuleiten des Gases unterbrochen. Es ist jedoch nicht leicht, diesen Punkt genau zu treffen, und oft fängt ein Theil von dem Chlorür schon an durch das Chlor zersetzt zu werden, ehe alles Pikramyl mit Chlor verbunden worden ist. Auf diese Weise erhält man nicht weniger als 4 Körper von ungleichen Eigenschaften, von denen zwei isomerische Pikramylchlorüre sind, welche Laurent durch α und β unterscheidet.

Das Chlorür α ist wenig löslich in Aether, und bleibt ungelöst, wenn man die Masse mit Aether behandelt. Abgeschieden und in einer grösseren Menge von siedendem Aether aufgelöst, und die Lösung in einer unvollkommen verschlossenen Flasche allmälig verdunsten gelassen, schiesst es in kleinen, geschobenen, rectangulären, zweiseitig zugespitzten Prismen an, die sich in einer richtig getroffenen Hitze unverändert sublimiren lassen. Sie sind unlöslich in Wasser, fast nicht löslich selbst in siedendem Alkohol. Durch eine siedende Lösung von Kali in Alkohol werden sie zersetzt. Sie wurden zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	66,32	14	67,60
Wasserstoff	4,84	12	4,85
Chlor	28,84	2	28,15.

$= C^{14} H^{12} Cl$ oder $= Pk Cl$.

Das Chlorür β wird aus der Aetherlösung, welche das Chlorür α ungelöst zurückgelassen hat, wenn man sie mit Alkohol vermischt und freiwillig verdunsten lässt, erhalten, wobei zweierlei Krystalle anschiessen, von denen die eine Art durchsichtige rectanguläre oder achtseitige Blätter und die andere weisse undurchsichtige Linsen bildet, und von denen die Mutterlauge abgegossen wird, welche einen ölartigen Körper aufgelöst enthält. Man sucht die durchsichtigen Tafeln dazwischen heraus und krystallisirt sie aus einem Gemenge von Alkohol und Aether um. Durch ihre Krystallform und durch ihre leichte Löslichkeit in Alkohol und Aether unterscheiden sie sich von den vorhergehenden, mit denen sie eine ganz gleiche Zusammensetzung haben.

Pikramylbromür (Bromure de Stilbène L.) wird erhalten, wenn man feingeriebenes Pikramyl mit Brom übergiesst, wobei sich nur eine Spur von entwickelter Bromwasserstoffsäure zeigt. Es entspricht der Modification α, und es löst sich nicht in Alkohol und in Aether. Durch Waschen mit Alkohol wird es rein erhalten. Es besteht aus $C^{14} H^{12} Br$. Bei der trocknen Destillation wird es zersetzt.

Stilbylchlorür. Chlostilbase.

Wird das Pikramylchlorür α mit einer siedenden Lösung von Kali in Alkohol behandelt, so entstehen aus 2 Atomen Chlorür und 1 Atom Kali: 1 Atom Chlorkalium, 1 Atom Wasser und 1 At.

Chlorür von einem neuen Radical, dessen Zusammensetzung mit der Verbindung von 1 At. Pikramyl und 1 At. $C^{14}H^{10}$ versinnlicht werden kann, so dass das neue Radical aus $C^{28}H^{22}$ besteht. Es wird aus der Alkohollösung durch Wasser niedergeschlagen, in Gestalt eines ölartigen Körpers, welcher unverändert überdestillirt werden kann. Es ist sowohl in Alkohol als auch in Aether löslich und wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	77,0	28	78,56
Wasserstoff	5,3	22	5,15
Chlor	17,7	2	16,49.

Die Analyse hat jedoch $1\frac{1}{2}$ Proc. Kohlenstoff zu wenig gegeben, was wohl durch wiederholte Analysen hätte berichtigt werden können. Aber Laurent macht auf die ausserordentliche Kostbarkeit dieser Präparate aufmerksam, für welche das Bittermandelöl das rohe Material ist, welches ausserdem von diesen Präparaten viel weniger wieder gibt.

Laurent betrachtet diesen Körper als eine Art ternären Radicals, welches er Chlostilbase nennt. Da wir ihm in seinen theoretischen Ansichten nicht folgen, so können wir auch nicht die auf diese gegründeten Namen annehmen. Indem wir anstatt dessen ein organisches Radical $= C^{28}H^{22}$ annehmen, welches sich mit Chlor, Brom und Sauerstoff vereinigen kann, so wollen wir dieses *Stilbyl* nennen, und demnach die Chlorverbindung *Stilbylchlorür* α, zur Unterscheidung von der nächstfolgenden.

Stilbylchlorür β wird auf ganz dieselbe Weise aus dem Pikramylchlorür β erhalten. Es ist, gleichwie das vorhergehende ein ölähnlicher, destillir-

barer Körper. Die Verschiedenheiten in den Eigenschaften sind nicht angegeben worden, worauf er die Annahme einer besonderen Modification von dem vorhergehenden gegründet hat.

Stilbyltrichlorid (Chlorure de Chlostilbase L.). Es wurde oben angeführt, dass mit dem Pikramylchlorür β weisse, undurchsichtige Linsen anschiessen; diese sind dieser Körper. Er ist etwas weniger löslich in Aether als das Pikramylchlorür, und dadurch kann er davon gereinigt werden, wenn man ihn einige Male mit Aether umkrystallisirt. Es schmilzt bei + 85°, und wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	59,27	28	58,90
Wasserstoff	3,90	22	3,85
Chlor	36,83	6	37,25

$= C^{28}H^{22}Cl^{3}$. Es wird durch eine siedende Lösung von Kali in Alkohol zersetzt in Chlorkalium und in einen öläbnlichen, chlorhaltigen Körper.

Chlorobromid von Stilbyl (Bromure de Chlostilbase L.) wird aus dem Stilbylchlorür erhalten, wenn man es mit Brom sättigt, wobei sich 3 At. von dem Chlorür mit 6 Aequivalenten Brom vereinigen zu $C^{28}H^{22}Cl^{3} + 2C^{28}H^{22}Br^{3}$; es besteht also aus 1 At. Trichlorid und 2 At. Tribromid. Die Verbindung ist fest, pulverförmig und schwer löslich in Alkohol und in Aether. Durch Auflösen in Aether und langsames Verdunsten der Lösung kann es in kleinen sechsseitigen Prismen erhalten werden. Laurent unterscheidet davon zwei Modificationen mit α und mit β, deren Unterschied aber nur darin bestehen würde, dass die letztere Modification unregelmässige Krystalle gibt.

Durch Destillation wird es zersetzt in Bromwasserstoffsäure und in einen neuen Körper, welcher in Nadeln anschiesst.

Salpetrigsaures Stilbyloxyd.

Wird Pikramyl mit Salpetersäure gekocht, so erhält man einen harzähnlichen, gelben Körper, der nach gehörigem Auswaschen zusammengesetz gefunden wurde aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	73,4	28	74,7
Wasserstoff	4,8	22	4,9
Stickstoff	—	2	20,4.
Sauerstoff	—	4	

Die Abweichung in der Analyse ist gar zu gross, um der Formel eine besondere Glaubwürdigkeit geben zu können, und der Gehalt an Stickstoff ist nicht besonders bestimmt worden. Die Formel würde sonst $= C^{28}H^{22}O + \dddot{N}$ werden. Laurent nennt ihn *Nitrostilbase.*

Durch eine weiter fortgesetzte Behandlung mit Salpetersäure wird die Zusammensetzung verändert, und Laurent behauptet, dass für jedes Aequivalent Wasserstoff, welches daraus austritt, $\dddot{N}$ an dessen Stelle kommt, und er gibt für eine solche Masse die Formel $= C^{28}H^{21}N^{3}O^{6}$, mit der Bemerkung, dass die Wirkung der Salpetersäure noch nicht vollendet gewesen sei. Hier würde also 1 Aequivalent Wasserstoff durch $\frac{1}{2}$ Aequivalent Stickstoff und 2 At. Sauerstoff ersetzt worden sein, und in der Vermuthung, dass es mit $C^{28}H^{20}O^{2} + 2\dddot{N}$ oder $C^{28}\frac{H^{20}}{\dddot{N}^{2}}$ geendigt haben würde, nennt er es *Nitrostilbèse.*

Stilbinsalpetersäure. Acide nitro-stilbique.

Lässt man die Einwirkung der Salpetersäure auf das Pikramyl noch weiter fortgehen, so löst

sich in der Säure ein neues Product auf, welches durch Wasser daraus in Gestalt eines gelben Pulvers niedergeschlagen wird. Aus diesem Pulver zieht mit Ammoniak vermischtes Wasser eine Säure aus, welche dann gereinigt durch Salpetersäure daraus abgeschieden wird. Sie ist pulverförmig, etwas gelblich, fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und noch mehr in Aether. Beim Erhitzen schmilzt sie und dann kann sie in feinen Blättern sublimirt erhalten werden. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	54,70	28	55,80
Wasserstoff	4,60	22	3,58
Stickstoff	4,60	2	4,58
Sauerstoff	37,10	14	36,76.

Offenbar ist diese Atomberechnung ganz unrichtig. Laurent kann einen analytischen Versuch nicht so falsch ausführen, dass er $\frac{1}{6}$ von dem ganzen Wasserstoffgehalt der Säure zu viel bekommt, und wahrscheinlich gehen mehrere Atome Wasser in diese Verbindung ein. Laurent fällt das Ammoniaksalz dieser Säure mit salpetersaurem Silberoxyd und fand in dem Niederschlage 41 Procent Silber, wonach er berechnet, dass 1 Atom Säure 2 Aequivalente Wasserstoff verliere und sich dafür mit 2 Atomen Silber vereinige zu $= 2Ag + C^{28}H^{18}N^{2}O^{14}$, was in eine gewöhnliche Form verwandelt geben würde: $2\dot{Ag} + C^{28}H^{18}O^{7}\ddot{N}$. Aber die Analyse hat dargelegt, dass der Wasserstoffgehalt darin viel grösser ist. Die freie Säure würde sonst $2\dot{H} + C^{28}H^{18}O^{7}\ddot{N}$, oder $= \dot{H}C^{28}H^{18}O^{7} + \dot{H}\ddot{N}$ sein.

Stibylsäure. Der krystallisirte Körper, welcher erhalten wird, wenn man feuchtes Chlorgas in Bittermandelöl leitet (Jahresb. 1845, S. 484), wurde von Laurent ebenfalls erhalten, als er das Oel mit rauchender Schwefelsäure behandelte. Er hat bei der Analyse dieselben procentischen Resultate erhalten, wie Liebig (am angef. O.), aber er berechnet sie auf eine andere und wahrscheinlichere Art, nämlich:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	75,82	28	76,35
Wasserstoff	5,45	24	5,45
Sauerstoff	18,20	5	18,20,

$= 2C^{14}H^{12} + 5O$. Er nennt ihn deshalb *Suroxyde de Stilbène* oder *Acide stilbeux*. Aber beide Namen sind, gleichwie die Formel wahrscheinlich unrichtig, indem sie Stilbèn oder Pikramyl als Radical voraussetzen; denn mit Kali giebt er einen öläbnlichen Körper, welcher nach gehörigem Trocknen aus $C^{28}H^{22}O^{4} + \dot{K}$ bestehen soll, und welcher also stilbylsaures Kali ist, in welchem Falle der Körper $= \dot{H} + C^{28}H^{22}O^{4}$ wäre, d. h. wasserhaltige Stilbylsäure. Laurent hält ihn für einen Körper, worin 1 Aequivalent Wasserstoff durch 1 Atom Kalium ersetzt worden ist, und gibt dafür die Formel $C^{28}H^{22}K + 5O$.

Stilbesylsäure. Wird Chlorgas mehrere Tage lang in Bittermandelöl bis zur Sättigung eingeleitet, und die Masse zuletzt damit erwärmt, so erstarrt sie nachher beim Erkalten zu einem Brei von Krystallen, den man in einem Glastrichter, dessen Röhre Glaspulver enthält, abtropfen lässt. Nachdem die saure Flüssigkeit abgelaufen ist, wird die Masse ausgepresst und mit einem kaltem Gemenge von

Aether und Alkohol behandelt, wobei ein Körper ungelöst zurückbleibt, welcher sich darauf in siedendem Aether auflöst und daraus in regelmässigen Krystallen von 6 bis 10seitigen Prismen anschiesst, welche dem geschobenen Prisma mit rhombischer Basis angehören, zuweilen an den Enden zweiseitig zugespitzt und zuweilen gerade abgestumpft. Er nennt diesen Körper *Suroxide de Stilbise* oder *Acide stilbeseux*. Er schmilzt bei + 145°, und lässt man ihn erkalten, ehe alles geschmolzen ist, so erstarrt er zu prismatischen Krystallen. Erhitzt man ihn aber, bis er völlig flüssig geworden ist, so bleibt er flüssig, bis nahe zu der Temperatur der Luft, worauf er zu einer durchsichtigen, gummiähnlichen Masse erhärtet. Erhitzt man ihn dann wieder gelinde, so erstarrt er zu undurchsichtigen, aus feinen Nadeln zusammengesetzten Warzen. Er ist wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether, und die Lösung röthet darin nicht Lackmuspapier. Bei der trocknen Destillation geht ein ölartiges Liquidem über, welches erstarrt mit einer, wie es scheint, anderen Krystallform. Er ist löslich in Alkali, und die Lösung seines Ammoniaksalzes in siedendem Alkohol gibt mit salpetersaurem Silberoxyd ein in glänzenden Schuppen krystallisirendes Salz, worin 48,7 Procent Silber gefunden wurden. Die Säure wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	71,60	28	71,80
Wasserstoff	4,33	20	4,28
Sauerstoff	24,07	7	23,92.

Nach der Quantität Silber, welche aus dem Silbersalze erhalten wurde, muss sie aus $2\dot{H}$ +

$C^{28}H^{16}O^{5}$ bestehen, worin das Wasser durch 2 Atome Silberoxyd ersetzt wird. Um eine Herleitung von Laurent's Namen beizubehalten, könnte sie bis auf Weiteres *Stilbesylsäure* genannt werden.

Der mit Alkohol gemengte Aether, welcher bei der Bereitung der vorhergehenden Säure diese ungelöst zurückgelassen hatte, enthält Benzoësäure aufgelöst und noch einen anderen krystallisirenden Körper, welcher bei der freiwilligen Verdunstung aus der Flüssigkeit anschiesst, und woraus schwaches Ammoniak die Säure auszieht, mit Zurücklassung des anderen Körpers in langen, feinen, nadelförmigen, glänzenden Krystallen. Dieser Körper verhält sich nach dem Schmelzen ganz ähnlich, wie der vorhergehende, und krystallisirt wieder, wenn man die durchsichtige Masse von Neuem erwärmt. Bei der Destillation gab er einen anderen Körper, angeschossen in gewundenen Nadeln. Er löst sich in siedendem kaustischem Ammoniak, aber Säuren schlagen aus dieser Lösung nichts nieder.

Schwefelesyl.

Wir kehren nun zu den Producten der Destillation des Schwefelpikramyls zurück. Ich führte an, dass dabei zwei Körper übergehen, ein flüchtigerer, das Pikramyl, und ein etwas weniger flüchtiger, schwefelhaltiger. Den letzteren hat Laurent *Thion-essale* *) genannt; wir wollen ihn *Schwefelesyl* nennen. Von dem Pikramyl wird es dadurch befreit, dass man ihn als feines Pulver wiederholt mit kleinen Quantitäten Aether auskocht, worin sich das Pikramyl auflöst, mit sehr

*) Revue scientif. et industriell. XVI, 197.

wenig von dem Schwefelesyl. Dann löst man es in einer, auf ein Mal darüber gegossenen grösseren Quantität Aether auf, oder, wenn man diesen sparen will, anstatt dessen in Petroleum, worin es sich in der Wärme in grösserer Menge auflöst als in Aether. Beim Erkalten krystallisirt es in kleinen, aus Nadeln zusammengesetzten Kugeln. Es ist farblos, geruch- und geschmacklos, und in Nadeln angeschossen. Schmilzt bei + 178°. Beim Erkalten erstarrt es zu einer aufgeblähten Masse von Nadeln. Aber die Temperatur sinkt häufig weit unter den Schmelzpunkt, ehe es wieder anschiesst; zuweilen erstarrt es durchsichtig, aber es krystallisirt, wenn man es wieder erhitzt, besonders wenn man einige vorher krystallisirte Nadeln hineinwirft. In stärkerer Hitze gibt es einen riechenden Dampf, welcher nichts schwefelartiges hat; es lässt sich dann entzünden und verbrennt mit rusender, röthlicher Flamme. Es ist fast unlöslich in siedendem Alkohol, sehr wenig löslich in siedendem Aether. Siedendes Petroleum ist das beste Lösungsmittel dafür. Es wird durch Kochen mit Alkohol und Kalihydrat nicht zersetzt. Siedende Salpetersäure greift es schwierig an, und die Flüssigkeit enthält nachher keine Schwefelsäure. Brom entwickelt daraus Bromwasserstoffsäure. Kalium bildet damit beim Erhitzen Schwefelkalium und eine kohlige Masse. Mit Salpeter, chlorsaurem Kali und einem grösseren Ueberschuss von kohlensaurem Natron gemengt, brennt es beim Erhitzen mit einer Reihe von Detonationen ab. Geschah das Erhitzen in einem langen Rohr, so folgten diese Detonationen dicht auf einander 10 Minu-

ten lang. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	86,35	26	86,2
Wasserstoff	4,90	18	4,9
Schwefel	8,80	1	8,9

$= C^{26}H^{18} + S$. $C^{26}H^{18}$ ist also hier das Radical *Esyl*.

Wird das Schwefelesyl mit Brom behandelt, so entwickelt sich Bromwasserstoffsäure mit Heftigkeit, und es verwandelt sich in einen pulverförmigen Körper, welcher mit Alkohol ausgewaschen werden kann, und welcher sich sowohl in Aether als auch in Petroleum auflöst. Er bedarf starke Hitze zum Schmelzen und er schiesst dann beim Erkalten in rhomboidalen Blättern an. Er kann unverändert sublimirt werden. Nach einer Bestimmung des Gehalts an Kohlenstoff und Wasserstoff darin, berechnet Laurent dafür die Zusammensetzung zu $C^{26}H^{14}SBr^{4}$, und er nennt ihn *Bromethion-essile*. Er kann sein: $C^{26}H^{14}S^{3} + 2C^{26}H^{14}Br^{3}$, oder eine Verbindung von 1 At. Sulfid mit 2 At. Superbromid von dem Radical $C^{26}H^{14}$, welches wir, auf Versuch, *Eryl* nennen können, indem das S durch den diesem im Alphabet vorangehenden Consonanten gewechselt wird. Für Laurent ist er Thionessale, worin 4 At. Wasserstoff durch 4 At. Brom ersetzt worden sind, welche letzteren die Rolle des Wasserstoffs spielen.

Wird Schwefelesyl lange Zeit mit Salpetersäure gekocht, so verwandelt es sich zuletzt, ohne dass sich Schwefelsäure in der Flüssigkeit bildet, in eine gelbe, poröse, spröde Kruste, welche

Laurent *Nitréthionessile* nennt. Dieser Körper ist unlöslich in Wasser und in Alkohol; siedender Aether löst eine Spur davon auf, die sich beim Erkalten daraus wieder niederschlägt, in Gestalt eines hellgelben, flockigen Pulvers. Er schmilzt leicht und erstarrt wieder zu einer gelben, durchsichtigen Masse. Beim stärkeren Erhitzen fängt er Feuer und lässt viele Kohle zurück. Eine Lösung von Kali in Alkohol wirkt nicht darauf. Wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	57,9	26	57,5
Wasserstoff	2,7	14	2,6
Stickstoff	10,5	4	10,3
Schwefel	—	1	5,9
Sauerstoff	—	8	23,7

Für Laurent ist er Thionessale, worin 2 Aequivalente Wasserstoff gegen 2 Aequivalente $\ddot{\ddot{N}}$ ausgewechselt worden sind, welche letzteren dieselbe Rolle, wie der Wasserstoff spielen. Offenbar enthält er Eryl, verbunden mit Schwefel, Sauerstoff und salpetriger Säure. Drücken wir $C^{26}H^{14}$ mit Er aus, so hat er die Formel $= \acute{E}r''' \, \dddot{E}r \, \ddot{\ddot{N}}^3$, und er ist dann schwefelbasisches salpetrigsaures Eryltrioxyd.

Kripin.

Wird rohes Bittermandelöl einige Zeit mit Schwefelammonium gemengt stehen gelassen und dann destillirt, so geht zuerst Wasser und Schwefelammonium über mit flüssigen, ölähnlichen Körpern, und darauf folgen krystallisirende Stoffe. Man sucht die flüssigen abzunehmen und die krystallisirenden besonders aufzusammeln.

Diese letzteren werden von Pikramyl, Schwefelesyl und Lophin ausgemacht, Körper, die schon in diesem Jahresberichte angeführt worden sind, gemengt mit einem noch nicht erwähnten Stoff, welchen Laurent *Pikryl* nennt, welchen Namen ich aus zweierlei Gründen verwerfen muss, nämlich weil die Endigung *yl* ein Radical bezeichnet, was er nicht ist, und dann weil er von *πικρος*, bitter, abgeleitet, und dabei doch ganz geschmacklos ist. Mit einer Umsetzung der Buchstaben will ich ihn vorschlagsweise *Kripin* nennen, ein Name, der so rein empirisch und bedeutungslos ist, wie möglich, denn es ist jetzt noch nicht möglich, die rationelle Zusammensetzung dieses Körpers einzusehen.

Wird das krystallisirende Destillations-Product fein pulverisirt mit Aether übergossen, so lösen sich darin Pikramyl und Kripin auf, während Lophin und Schwefelesyl zurückbleiben. Aus der Lösung schiesst beim Erkalten das Pikramyl grösstentheils an, und darauf noch ein wenig beim Verdunsten. Die Lösung wird dann davon abgeschieden und langsam verdunsten gelassen, wobei sie einen dicken, öläbnlichen Rückstand gibt, der mit Krystallkörnern von Kripin angefüllt ist. Durch Schütteln mit wenig neuem Aether löst sich das Oel von den Körnern auf und es wird die Lösung sogleich davon abgegossen. Die Lösung gibt beim langsamen Verdunsten von Neuem Körner, welche auf ähnliche Weise von dem Oel abgeschieden werden, und dies wird so lange wiederholt, als man noch Körner bekommt. Diese Körner sind braun. Man löst sie in Aether, woraus sie reregelmässig wieder anschiessen, aber noch gefärbt.

Durch einige Umkrystallisirungen aus einem Gemenge von Alkohol und Aether werden sie farblos erhalten.

Das Kripin krystallisirt in Octaedern, deren Basis nicht völlig rechtwinklich ist, die Spitzen durch Flächen ersetzt, und mit 2 entgegengesetzten Basenkanten die durch Flächen ersetzt sind, so dass die Krystalle von der Seite als zweiseitig zugespitzte, flache, 8seitige Prismen aussehen. Es schmilzt schwierig und erstarrt durchsichtig. Es löst sich nicht in Wasser, wenig in Alkohol und leicht in Aether. Verändert sich nicht durch Kochen mit Kali und Alkohol. Durch Kalium wird es in der Wärme zersetzt; aus dem Product davon zieht Aether einen Körper aus, welcher in rhombischen Blättern krystallisirt erhalten werden kann. Durch Chromsäure wird das Kripin in eine braune Masse verwandelt, die sich einem Theil nach in Aether auflöst. Das darin Unlösliche lässt sich in höherer Temperatur zu weissen Blättern sublimiren. Das Kripin vereinigt sich leicht mit Chlor und Brom. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	80,80	42	80,80
Wasserstoff	4,59	28	4,50
Stickstoff	4,76	2	4,50
Sauerstoff	19,85	4	10,20

Ist es $C^{42}H^{28}N^{2} + 4O$ oder $C^{42}H^{24}O^{4} + NH^{2}$? Es ist noch nicht möglich zu entscheiden, wie es betrachtet werden muss. So viel kann aus der Bereitungsmethode geschlossen werden, dass es nicht $C^{42}H^{28}O + \ddot{N}$ sein kann.

Das Kripin gibt mit Chlor und Brom unter Entwickelung von wenig Wasserstoffsäure gummiähnliche, in Wasser und in Alkohol unlösliche Massen, die sich aber leicht in Aether lösen und daraus durch Alkohol niedergeschlagen werden können. Sie wurden analysirt, aber die Resultate gaben bei der Berechnung Brüche von Aequivalenten und wiesen dadurch eine unvollendete Einwirkung aus. Ich führe daher nicht die Resultate der Analysen an. Es hatte mehr von dem Salzbilder aufgenommen, als dem daraus ausgetretenen Wasserstoff entspricht.

Wird das Kripin mit Salpetersäure behandelt, so verwandelt es sich in eine harzähnliche Masse, die sich durch fortgesetztes Kochen wieder auflöst, worauf sich beim Erkalten ein schön gelbes Krystallpulver abscheidet, von dem noch mehr durch Wasser daraus niedergeschlagen wird. Dieser Körper ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und leicht löslich in Aether. Bei der trocknen Destillation detonirt er. Wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	56,80	42	56,30
Wasserstoff	2,37	22	2,45
Stickstoff	12,60	8	12,50
Sauerstoff	28,23	16	28,75,

$= C^{42}H^{22}O^{4} + 4\ddot{\ddot{N}}$. Laurent betrachtet ihn als Kripin, worin 3 Aequivalente Wasserstoff durch 3 $\ddot{\ddot{N}}$ ersetzt sind, und er nennt ihn *Nitripicryle*.

Vergleicht man den Wasserstoffgehalt der Analyse, so hat diese zu wenig Wasserstoff gegeben, was wohl schwerlich der Fall ist. Nimmt man

die Formel $C^{21}H^{10}O^2 + 2\ddot{N}$ an, so wird das berechnete Resultat (C = 75,12):

	Atome	Procente
Kohlenstoff	21	56,543
Wasserstoff	10	2,224
Stickstoff	4	12,549
Sauerstoff	8	28,674 ,

was besser mit dem Resultat des Versuchs übereinstimmt. Der Körper ist also ein salpetrigsaures Bioxyd von dem Radicale = $C^{21}H^{10}$.

Amaron.

Wird das Stickstoffbenzoyl = $C^{14}H^{10}N^2$, so wie man es gewöhnlich durch Behandeln des rohen Bittermandelöls mit flüssigem Ammoniak erhält (vergl. die Bereitung des Lophins, S. 533) der trocknen Destillation unterworfen, so erhält man ein geringes, flüssiges, ölartiges Destillat, während sich Lophin und Amaron in die Wölbung und in den Hals der Retorte sublimiren. Diese werden auf die Weise von einander getrennt, dass man sie zu Pulver zerreibt, das Oel daraus durch ein wenig Aether auswäscht, und dann das Lophin mit einem mit Salzsäure vermischten Wasser auszieht, indem man dieses damit bis zum Sieden erhitzt und dann siedend davon abfiltrirt. Das zurückbleibende Amaron wird mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Will man dieses krystallisirt erhalten, so löst man es in wenigem siedend heissem Petroleum auf, woraus es dann beim Erkalten anschiesst. Das erkaltete Petroleum wird von Neuem mit dem ungelösten gekocht, worauf es beim Erkalten noch mehr Krystalle gibt. Auf diese Weise verliert man weniger, denn etwas bleibt in dem erhaltetem Oele aufgelöst.

Das Amaron schiesst in feinen Nadeln an, ist geschmack- und geruchlos, schmilzt bei + 233° und erstarrt in strahligen, langen Krystallnadeln. Es ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, selbst in siedendem. Aether löst im Sieden etwas mehr auf, aber sehr wenig. Beim Erkalten schiesst es daraus an. Kalte Schwefelsäure löst es mit einer prächtig rothen Farbe auf. Lässt man die Lösung allmälig Feuchtigkeit aus der Luft anziehen, so krystallisirt das Amaron aus, indem die Farbe verloren geht. Durch Salpetersäure wird es nicht zersetzt. Im Sieden wird ein kleiner Theil davon aufgelöst, welcher beim Erkalten daraus anschiesst. Durch Kochen mit Kali und Alkohol verändert es sich nicht. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	88,36	32	88,46
Wasserstoff	5,16	22	5,07
Stickstoff	6,48	2	6,47.

Es scheint ein mit Stickstoff verbundenes Radical zu sein = $C^{32}H^{22} + N$. Denn wäre es ein ternäres Radical, so würde es sich durch die Salpetersäure wahrscheinlich, wenn nicht zersetzt, doch wenigstens in Oxyd verwandelt haben.

In Betreff des Namens Amaron, so habe ich dabei dasselbe zu erinnern, wie beim Pikryl, indem er nämlich von amarus, bitter, abgeleitet worden ist, ohne dass diese Ableitung durch irgend eine Eigenschaft des Körpers gerechtfertigt wird.

Bittermandelöl mit Cyanwasserstoffsäure und Quecksilberchlorid.

Völckel *) hat beobachtet, dass wenn man Bittermandelöl mit Salzsäure vermischt und in einer Temperatur verdunstet, welche nicht völlig bis zu + 100° geht, sich nach einer gewissen Concentration beim Erkalten ein gelblicher, ölartiger Körper abscheidet, der durch Schütteln mit Wasser von Salzsäure und dann im luftleeren Raume über Schwefelsäure von Wasser befreit wird.

Dieses Oel hat kaum einen Geruch, 1,124, specif. Gewicht verändert sich nicht in der Luft, löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und in Aether; die Lösung darin ist neutral auf Lackmus, und besitzt einen bitteren Geschmack. Wird es in einem Destillations-Apparate erhitzt, so fängt bei + 100° ein wenig Bittermandelöl an überzugehen; bei 170° theilt es sich in Cyanwasserstoffsäure und in Bittermandelöl. Durch eine Lösung von kaustischem Kali in Alkohol theilt es sich auf ähnliche Weise in freies Bittermandelöl und in Cyankalium, welches sich in der Flüssigkeit auflöst. Durch Vermischen und Verdunsten mit concentrirter Salzsäure gibt es Salmiak und Mandelsäure. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet.
Kohlenstoff	71,98	16	72,21
Wasserstoff	5,34	14	5,25
Stickstoff	11,01	2	10,51
Sauerstoff	11,67	2	12,03.

Es ist also zusammengesetzt aus

*) Poggend. Ann. LXII, 444.

1 At. Cyanwasserstoffsäure $= 2C + 2N + 2H$
1 At. Bittermandelöl $= 14C \quad + 12H + 2O$

$= 16C + 2N + 14H + 2O.$

Bei der Einwirkung von concentrirter Salzsäure entstehen aus 1 At. von dieser Verbindung und 4 At. Wasser, 1 At. Mandelsäure $= C^{16}H^{14}O^{5} + \dot{H}$ und 1 At. Ammoniak.

Prenleloup *) hat eine ähnliche Verbindung von Bittermandelöl mit Quecksilberchlorid hervorgebracht. Er wandte 120 Grammen Aqua dest. Laurocerasi, 1 Grm. Quecksilbercyanid und 1 Grm. concentrirter Salzsäure an, welche er zusammen verdunstete, wobei sich ein ölartiger Körper abschied. Derselbe wurde auch erhalten, als er von einem Gemisch von 2 Theilen Bittermandelöl, 1 Th. Quecksilbercyanid und 1 Th. starker Salzsäure die letztere in einem Bad von Kochsalzlösung wieder abdestillirte. Beim Behandeln des Rückstandes blieb die neue Verbindung zurück. Ohne den katalytischen Einfluss der Salzsäure wurde sie auf keine andere Weise erhalten.

Sie ist ein gelbes Oel, ähnlich dem Zimmetöl, und hat den Geruch des Bittermandelöls. Specif. Gewicht = 1,1092. Sie siedet bei + 312° und destillirt unverändert über, aber darauf hat sie 1,0847 specif. Gewicht. Nach dem Erkalten erstarrt sie, was sie vor der Destillation nicht einmal bei — 12° thut. Sie löst sich in 20 Theilen Wasser, in viel weniger Alkohol und am besten in Aether, der sich damit nach allen Verhältnissen vermischen lässt. Durch Schütteln mit einer

---

*) Journ. de Pharm. et de Ch. VI, 49.

Lösung von Salmiak wird sie zersetzt, in Bittermandelöl, welches frei wird, und in ein Doppelsalz von Quecksilber und Ammonium, welches sich in der Flüssigkeit auflöst. Kochsalzlösung zersetzt nicht mehr davon, als was sich darin auflöst.

Knoblauchöl.

Wertheim *) hat unter Redtenbacher's Leitung das flüchtige Oel aus Allium sativum untersucht. Diese Untersuchung gehört zu den schönen Beweisen, wie weit man in einem schwierigen und verwickelten Gegenstande kommen kann, wenn man richtige Grundsätze und ein klares Urtheil auf denselben anwendet.

Der Knoblauch wurde mit Wasser destillirt, wodurch aus 100 Pfund davon 3—4 Unzen Oel erhalten wurden, abgeschieden zum Theil auf dem Wasser, während ein anderer Theil in Gestalt eines milchähnlichen Gemisches von dem Wasser zurückgehalten wurde. Der grösste Theil des Knoblauchöls ging im Anfange der Destillation über.

Es war ein dunkel braungelbes, flüchtiges Oel, schwerer als Wasser, und von dem starken, widrigen Geruch des Knoblauchs. Es ist sehr schwierig dasselbe durch Rectification mit Wasser zu reinigen, indem es wiederholte Umdestillationen erforderlich macht. Versucht man es für sich zu destilliren, so fängt es bei + 140° an seine Farbe zu verändern; es färbt sich dunkel braungelb und nachher tief dunkelbraun. Bei + 150° tritt darin ein Zersetzungsprocess ein, begleitet von Wärme-Entwickelung, während sich Dämpfe von einem

*) Ann. der Chem. u. Pharm. LI, 289.

unerträglich stinkenden Geruch entwickeln, aus denen sich keine Spur von Knoblauchöl condensirt, und in der Retorte bleibt eine zähe schwarzbraune Masse zurück.

Um diese Zersetzung zu vermeiden, wurde das Oel durch blosse Verdunstung in einer Retorte mit Vorlage aus einem Kochsalzbade destillirt, dessen Temperatur dabei nicht höher als einige wenige Grade über + 100° stieg. Aber auch dabei theilte sich das Oel in einen flüchtigeren Theil, welcher zuerst überging, und in einen weniger flüchtigen, der nachfolgte. Beide waren klar, gelb gefärbt, der letztere tiefer gelb, und beide hatten den Geruch des Knoblauchs, aber nicht so widrig als das rohe Oel. Der flüchtigere Theil schwamm auf Wasser, der weniger flüchtige sank zu Boden. In der Retorte blieb zuletzt eine dunkelbraune, schwerflüssige Masse von einem sehr widrigen Geruch, welche ungefähr $\frac{1}{8}$ von dem Gewicht des rohen Oels betrug. Das so rectificirte Oel ist schwerlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Aether. Es verändert sich nicht durch verdünnte Säuren und Alkalien. Aber von concentrirter Schwefelsäure wird es mit einer tief purpurrothen Farbe aufgelöst, die beim Verdünnen mit Wasser verschwindet, indem das Oel, allem Anscheine nach, unverändert wieder abgeschieden wird. Es saugt begierig wasserfreies Salzsäuregas ein und wird dadurch indigblau; aber diese Farbe geht durch Verdunsten oder Verdünnen der Säure wieder verloren. Salpetersäure wirkt heftig, fast explodirend darauf ein, indem Oxalsäure und Schwefelsäure hervorgebracht werden, worauf Wasser aus der sauren Flüssig-



keit gelbe Flocken abscheidet. Durch Metalloxydsalze wird es auch nicht verändert, aber es vereinigt sich mit einigen derselben, wie weiter unten angeführt werden soll.

Bei den damit ausgeführten Analysen gab es stets variirende Gehalte an Kohlenstoff und Wasserstoff: 55,4 bis 60,5 Proc. Kohlenstoff und 7,7 bis 8,42 Proc. Wasserstoff. Aber bei der Vergleichung des Kohlen- und Wasserstoffs von jeder Analyse zeigten sie sich stets in dem Verhältnisse von 6 At. Kohlenstoff zu 10 At. Wasserstoff. Die Bestimmung des Schwefes geschah mit concentrirter Salpetersäure. Das Oel wurde in eine kleine Glaskugel mit fein ausgezogener Spitze eingewogen, diese Spitze in der Mitte umgebogen, parallel mit sich selbst, und dann in die Säure gelegt. Auf diese Weise trat beim Erhitzen sehr wenig Oel auf einmal heraus in die Säure, so dass die Zersetzung ruhig stattfand, wiewohl sie lange Zeit erforderte. Aber auch die Quantitäten des Schwefels variirten, und als das Gewicht des Schwefels dem des Kohlen- und Wasserstoffs zugelegt wurde, so fehlte noch mehr, als einem unvermeidlichen Verlust zugeschrieben werden konnte. Daraus wurde der Schluss gezogen, dass das Oel auch Sauerstoff enthalte und aus einem Radical $= C^6H^{10}$ bestehe, verbunden mit Schwefel und mit Sauerstoff, dass es also ein Gemenge von einem Oxyd und einem Sulfuret sei, welches in ungleichen Verhältnissen vorkommen könnte. Es wurde daher versucht, das in dem über Chlorcalcium getrockneten Oele enthaltene Oxyd durch Kalium zu zerstören, was auch glückte. Dabei entwickelte sich eine geringe

Menge von einem brennbaren Gase, welches mit blauer Flamme verbrannte, während das Kalium von einer harzähnlichen Masse umgeben wurde. Als die Gas-Entwickelung ganz aufgehört hatte, wurde das Oel abgegossen, welches sich nicht mehr veränderte, und rectificirt. Es wurde nun farblos, schwamm auf Wasser und besass den characteristischen Geruch des Knoblauchs.

Die um das Kalium herum gebildete Masse zeigte bei der Untersuchung einen Gehalt an Schwefelkalium, und da das Oel vor der Behandlung mit Kalium gelb war und ein Theil davon in Wasser untersank, so schlossen sie daraus, dass das rohe Knoblauchöl ein Gemenge von zwei Sulfureten und einem Oxyd des Radicals $C^6 H^{10}$ sei, dass das Kalium das höhere Sulfuretum zu dem niedrigeren reducirt und das Oxyd zerstört habe, was spätere Versuche auch bewiesen. Das niedrigere Sulfuretum, welches auf die angeführte Weise erhalten wurde, und welches den reichlichsten Bestandtheil des Knoblauchöls ausmachte, zeigte sich bei der Analyse zusammengesetzt aus ($C = 75{,}12$; $S = 200{,}75$):

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	62,986	6	63,138
Wasserstoff	8,780	10	8,741
Schwefel	27,230	1	28,121
	98,996.		

$= C^6 H^{10} + S$. Sie geben dem Radical den Namen *Allyl*. Ein Buchstabe mehr oder weniger kann sehr gleichgültig sein, aber genau genommen, wäre *Alliyl* eben so leicht für die Aussprache und directer zur Andeutung des Namens



der Wurzel, nämlich Allium, gewesen. Dieses Oel ist also *Allylsulfuret.*

Es besitzt folgende Eigenschaften: Es ist ein farbloses, flüchtiges Oel, welches das Licht stark bricht, und welches sich nicht bei der Destillation zersetzt, wenigstens nicht, wenn es während des Siedens nicht mit der Luft in Berührung kommt. Das specif. Gewicht ist nicht weiter angegeben, als dass es leichter als Wasser ist. Es ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Aether. Gegen Säuren und Alkalien verhält es sich wie das rohe Oel. Es verändert sich nicht durch Kalium und kann davon abdestillirt werden. Mit den Chloriden von Platin und Quecksilber, so wie mit den salpetersauren Salzen von Palladiumoxydul und Silberoxyd bildet es eigenthümliche Verbindungen.

Bei der Frage, in welcher Form dieses Oel in dem Knoblauch enthalten ist, lassen sie es unentschieden, ob es in diesem Zustande in dem rohen Oel enthalten war, oder in dem Gemenge von Oxyd mit zwei Sulfureten, welches als während der Destillation des Oels entstanden gedacht werden kann, wenn sich ein Theil des Schwefelallys auf Kosten der Luft oxydirte und sich der Schwefel davon mit einem anderen Theil vereinigte, und sich so das höhere Sulfuretum bildete. Vielleicht würde dieses nicht so schwierig darzulegen sein, wenn man das Schwefelallyl trocken oder feucht einige Zeit und in verschiedenen Temperaturen über Quecksilber in Sauerstoffgas liesse, wobei dann Sauerstoffgas aufgenommen werden müsste, bis sich so viel von dem höheren Sulfuret gebildet hat, als davon entste-

hen kann. Eben so wäre auch eine Untersuchung der, dem Ansehen nach verharzten Masse, welche das Oel bei der Destillation für sich oder mit Wasser zurücklässt, nicht ohne grossen Werth, indem sie uns wahrscheinlich mit Körpern von interessanter Zusammensetzung bekannt machen könnte.

Um die Existenz eines Allyloxyds in dem rohen Oel ausser alle Frage zu setzen, so liessen sie Kalium ganz kurze Zeit einwirken, wobei die erste Wirkung darin bestand, dass es sich mit Schwefel verband auf Kosten des höheren Sulfurets, worauf das Oel abgegossen und analysirt wurde. Während das rohe Oel kaum 60 Proc. Kohlenstoff enthält, so fanden sie jetzt, nachdem der Ueberschuss an Schwefel weggenommen war, 64,73 bis 65,17 Proc. Kohlenstoff, ausweisend, dass nun Oxyd zurückblieb, gemengt mit dem niederen Sulfuretum. Der Kohlenstoffgehalt des Oxyds ist nämlich nach der Formel $C^6H^{10}O$ = 73,5 Proc. Auch bei diesen Analysen verhielt sich das Gewicht des Kohlenstoffs zu dem des Wasserstoffs = 6C : 10H.

Verbindungen des Schwefelallyls. 1. Mit *Platinchlorid.* Vermischt man eine Lösung des Sulfurets in Alkohol mit einer Lösung von Platinchlorid in Alkohol, die letztere Lösung am besten im geringen Ueberschuss, und setzt man dann Wasser hinzu, gerade bis das Gemische anfängt sich stark zu trüben, so schlägt sich daraus in der Ruhe allmälig ein gelbes Pulver nieder, welches wie Platinsalmiak aussieht. Dasselbe wird, wenn seine Bildung aufgehört hat, abfiltrirt und gewaschen, zuerst mit Alkohol und darauf mit



Wasser, worin es fast ganz unauflöslich ist. Nach dem Trocknen bei + 100° wurde dieser Körper zusammengesetzt gefunden aus *):

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	17,87	24	17,95
Wasserstoff	2,86	40	2,47
Schwefel	18,29	9	17,85
Chlor	13,04	6	13,69
Platin	48,50	4	48,64.

Die Bestandtheile lassen sich sehr wahrscheinlich auf folgende Weise zusammenpaaren: $PtCl^2 + 3PtS^2 + C^6H^{10}Cl + 3C^6H^{10}S$; aber es ist nicht leicht zu sagen, ob sie alle eine gemeinschaftliche Verbindung ausmachen, oder ob sie ein Gemenge von zweien bilden. Wertheim stellt sie nach folgender Formel zusammen: $(PtCl^2 + C^6H^{10}Cl) + 3(PtS^2 + C^6H^{10}S)$. Ich will die Möglichkeit von zwei schwefelbasischen Salzen hinzufügen $= (PtCl^2 + 3PtS^2) + (C^6H^{10}Cl + 3C^6H^{10}S)$. Diese Verbindung ist schwerlöslich in Alkohol und in Aether, nachdem sie einmal feste Form angenommen hat, wiewohl sie in dem Alkohol aufgelöst bleibt, worin sie sich gebildet hat. Das Vorhandensein von Alkohol ist jedoch zu ihrer Bildung nicht erforderlich, indem sie auch in Wasser erhalten wird, aber in geringer Menge, weil das Schwefelallyl so wenig darin auflöslich ist. Bei der trocknen Destillation lässt sie Schwefelplatin in einem so aufgelockerten Zustande zurück, dass es beim Erhitzen Feuer fängt und verglimmt, bis nur noch reines Platin übrig

*) Diese und die Zahlen der folgenden Analysen sind nach C = 75,84 berechnet.

ist. Von Salpetersäure wird sie leicht aufgelöst und die Lösung enthält dann Platinchlorid und schwefelsaures Platin. Salzsäure übt keine Wirkung darauf aus. Von Schwefelammonium wird sie sehr leicht zersetzt, aber um ganz dadurch zersetzt zu werden, muss man sie längere Zeit auf einander einwirken lassen. Die vorher gelbe Verbindung wird dabei kermesbraun. Alles Chlor ist dann gegen Schwefel ausgewechselt worden und das Ungelöste ist dann frei von Chlor. Die im luftleeren Raume getrocknete Verbindung wurde aus $C^5H^{10}S + PtS^2$ zusammengesetzt gefunden. Ich halte es für überflüssig, die Zahlen der Analysen anzuführen, indem sie keinen Zweifel über die Richtigkeit der Formel übrig lassen. Die Existenz dieser Verbindung gibt der Wertheim'schen Formel für die erstere Verbindung ein etwas grösseres Gewicht.

Diese Verbindung wird bei $+ 100^0$ auf die Weise zersetzt, dass sie 5,09 Proc. oder $\frac{1}{6}$ von dem ganzen Gehalt an Schwefelallyl verliert, worauf sie eine Temperatur bis zu $+ 140^0$ verträgt, ohne sich weiter zu verändern. Aber beim Erhitzen bis zu $+ 160^0$ gehen 10,16 Proc. Schwefelallyl unverändert davon weg, oder $\frac{1}{8}$ von dessen ganzen Gehalt. Wenn wir für die Formel-Bezeichnung C^6H^{10} mit All ausdrücken, so wird sie zwischen $+ 100^0$ und $+ 140^0 = \acute{A}ll^2\acute{\acute{P}}t^5 + 3\acute{A}ll\acute{\acute{P}}t$ und bei $+ 160^0 = \acute{A}ll^2\acute{\acute{P}}t^3$. Wertheim versuchte mit Schwefelallyl und einer Lösung von Schwefelplatin in Schwefelammonium die Verbindung des Schwefelallyls mit Schwefelplatin darzustellen, aber dies glückte nicht.



2. Mit *Quecksilberchlorid.* Vermischt man concentrirte Lösungen von Schwefelallyl und von Quecksilberchlorid in Alkohol, so entsteht ein reichlicher weisser Niederschlag, dessen Quantität allmälig zunimmt, besonders wenn man von Zeit zu Zeit ein wenig Wasser hinzusetzt. Dieser Niederschlag besteht entweder aus zweien, oder er lässt sich auch durch Kochen mit Alkohol in zwei theilen, von welchen sich der eine in Alkohol auflöst, während der andere darin wenig auflöslich ist.

Die Lösung in Alkohol kann durch einen Zusatz von Wasser ausgefällt werden. Das Ausgefällte ist weiss und pulverförmig, aber es wurde nicht weiter untersucht, als dass es bedeutend mehr Quecksilber enthält als das, was der Alkohol nicht auflöst, und welches den grössten Theil ausmacht.

Dieser Theil ist nach dem Waschen und Trocknen ein weisses Pulver, welches sich im directen Sonnenlichte schwärzt, wenig in Alkohol und Aether löst, aber unlöslich in Wasser ist. Beim Erhitzen bis zu $+100^0$ schwärzt es sich, riecht nach Knoblauchöl und zugleich nach schwefliger Säure. Bei der trocknen Destillation sublimirt sich Quecksilber und Quecksilberchlorür. Es besteht aus $(\text{All}\,\text{Cl} + 2\text{Hg}\,\text{Cl}) + (\acute{\text{A}}\text{ll} + 2\acute{\text{H}}\text{g})$ oder aus $(\acute{\text{A}}\text{ll} + \text{All}\,\text{Cl}) + 2(\acute{\text{H}}\text{g} + \text{Hg}\,\text{Cl})$. Wird diese Verbindung mit einer etwas verdünnten Lösung von kaustischem Kali behandelt, so scheidet sich Quecksilberoxyd ab, wodurch sie sich braungelb färbt. Dieses Oxyd wird dann mit Salpetersäure ausgezogen, wo dann ein weisser Kör-

per zurückbleibt, von dem es Wertheim für möglich hält, dass er $= \acute{A}ll + 2\acute{H}g$ sei.

3. *Mit salpetersaurem Palladiumoxydul.* Die Leichtigkeit, mit welcher Palladium durch Alkohol reducirt wird, macht dieses Lösungsmittel weniger geeignet um eine Verbindung hervorzubringen, weshalb die Lösung von salpetersaurem Palladiumoxydul in Wasser im Ueberschuss auf das Schwefelallyl reagiren gelassen wurde. Sie brachte damit allmälig ein hell kermesbraunes Pulver hervor, im Ansehen ganz ähnlich der Verbindung mit Schwefelplatin. Es ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, und es wurde nach dem Trocknen bei + 100° aus $\acute{A}ll^2 \acute{P}d^3$ zusammengesetzt gefunden. Ueber + 100° gibt es Schwefelallyl ab; bei stärkerer Erhitzung entzündet es sich und verbrennt mit dem Geruch nach schwefliger Säure, indem Palladium zurückbleibt. Bei der Bildung dieses Körpers wechselt 1 At. Allylsulfuret seinen Schwefel gegen den Sauerstoff in 1 At. Palladiumoxydul aus, wodurch Schwefelpalladium und Allyloxyd gebildet werden, welches mit Salpetersäure und Palladiumoxydul ein lösliches Doppelsalz bildet.

4. *Mit salpetersaurem Silberoxyd.* Vermischt man eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd in Alkohol mit Schwefelallyl, welches aber nicht in Ueberschuss hinzukommen darf, so schlägt sich in kurzer Zeit Schwefelsilber mit schwarzer Farbe nieder; dieser Niederschlag vermehrt sich, während sich ein krystallinischer Niederschlag allmälig einmischt. Wenn sich dann der Niederschlag nicht mehr vermehrt, so giesst man die

sehr saure Flüssigkeit davon ab, und kocht den nun grau gewordenen Niederschlag mit Wasser, welches siedend von dem ungelöst gebliebenen Schwefelsilber abfiltrirt und an einem dunklen Orte ruhig stehen gelassen wird. Dann schiessen platte, glänzende, farblose, fächerförmig vereinigte Prismen daraus an, die man zuerst mit Alkohol und dann mit Wasser abwäscht, auspresst und im Dunklen in gelinder Wärme trocknet, worauf sie sich als ein weisses, glänzendes Pulver zeigen. Diese Verbindung ist löslicher in Wasser als in Alkohol und in Aether, und in allen drei Flüssigkeiten leichter in der Wärme als in der Kälte auflöslich. Beim Erhitzen brennt sie mit kleinen Explosionen ab, mit Zurücklassung von Silber. Salzsäure scheidet Chlorsilber daraus ab, worauf die Flüssigkeit einen eignen Geruch hat. Von Salpetersäure wird sie heftig zersetzt, und in der Flüssigkeit findet sich dann keine Spur von Schwefelsäure. Bei der Analyse wurde sie zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	16,22	6	16,57
Wasserstoff	2,26	10	2,27
Stickstoff	6,35	2	6,45
Sauerstoff	25,96	7	25,49
Silber	49,21	1	49,22.

Zieht man hiervon $\dot{A}g\ddot{\bar{N}}$ ab, so bleibt $C^6H^{10}O$ übrig, was $\dot{A}ll$ oder Allyloxyd ist. Es ist also ein Salz von $\dot{A}g\ddot{\bar{N}} + \dot{A}ll$, worin das Allyloxyd in derselben Art gebunden enthalten ist, wie das Ammoniak in $\dot{A}g\ddot{\bar{N}} + \bar{N}\bar{H}^3$. Da das Silbersalz ein grösseres Vereinigungsstreben zum Ammoniak

hat als zum Allyloxyd, so scheidet sich dieses Gestalt eines Oels aus dem Salze ab, wenn m dasselbe in wenigem kaustischem Ammoniak auflö Aus Allyloxyd wird mit neuem salpetersaure Silberoxyd das schwer lösliche Salz sogleich wi dergebildet. Man erhält dieses Oxyd noch leic ter aus dem rohen Oel, wenn man dasselbe n einer richtigen Quantität von einer Lösung vo salpetersaurem Silberoxyd vermischt, wobei sic das schwer lösliche Salz sogleich aus dem, i dem Oel vorhandenen Allyloxyd bildet, ehe noc Schwefelsilber entstanden sein konnte. Giesst ma dann das Oel ab und scheidet das Salz von de Wasserlösung, so kann man das Allyloxyd durc Ammoniak frei machen, welches dann oben au der Flüssigkeit schwimmt. Davon abgeschieden und rectificirt, ist es ein wasserklares, farbloses Oel von einem eigenthümlichen, unangenehmen Geruch.

Allyloxyd.

Es ist zu bedauern, dass dieser interessante Körper nicht genauer studirt wurde. Es scheint kein Zweifel übrig zu sein, dass die Natur desselben richtig beurtheilt worden ist, aber zur Vollständigkeit dieser so schönen Arbeit, wäre es allerdings erforderlich gewesen, das Allyloxyd zu analysiren, seine physikalischen Eigenschaften genauer zu studiren, z. B. seinen Siedepunkt, das specif. Gewicht in flüssiger Form, so wie auch in Gasform (das letztere auch bei dem Schwefelallyl), so wie auch seine chemischen Eigenschaften zu erforschen, z. B. das Verhalten zu Säuren und zu Metallsalzen u. s. w. Auch wären Versuche zur Hervorbringung des höheren Allylsulfurets und der Verbindungen davon mit Schwefelbasen

von grosser Wichtigkeit gewesen. Wir müssen hoffen, dass alles dieses der Gegenstand einer nachfolgenden Arbeit werden wird.

Wertheim fügt hinzu, dass Schwefelallyl mit Goldchlorid und Palladiumchlorür der Platinverbindung analoge Verbindungen gibt. Die mit Goldchlorid fängt jedoch bald an, sich zu zersetzen, indem Gold daraus reducirt wird.

Wird Schwefelallyl mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd in Ammoniak behandelt, so erhält man Allyloxyd, welches sich in farblosen Tropfen auf der Flüssigkeit ansammelt, während sich ein weisser Niederschlag bildet, welcher bald nachher anfängt sich dunkler zu färben. Wird er vor dieser Färbung abgeschieden, gewaschen, getrocknet und in einem Destillationsgefässe erhitzt, so gibt er Schwefelallyl, welches überdestillirt, während Schwefel zurückbleibt. Lässt man ihn aber in der Flüssigkeit liegen, so verändert sich darin das Schwefelallyl in Allyloxyd, während reines Schwefelsilber übrig bleibt.

Wertheim*) hat ferner untersucht, ob nicht Erysimum Alliaria, welche Pflanze in frischem Zustande wie Knoblauch riecht, ebenfalls Knoblauchöl enthalte. Aus der Wurzel wurde jedoch nur Senföl erhalten, welches mit Ammoniak die gewöhnliche krystallisirende Verbindung gab. Als die frische Pflanze mit Wasser destillirt wurde, schied sich zwar kein Oel ab, aber das überdestillirte Wasser roch im hohen Grade nach Knoblauch, wonach man es wohl für wahrscheinlich halten kann, dass Knoblauchöl darin enthalten

*) Ann. d. Chem. und Pharm. LII, 52.

ist, aber nicht als bewiesen. Es ist in der That zu bedauern, dass das Destillat nicht mit Platinchlorid untersucht wurde, welches sicher darüber Aufklärung gegeben haben würde. Wertheim bemerkt im Uebrigen, dass es nicht so auffallend sein würde, wenn diese beiden Oele in einerlei Pflanze vorkämen, weil die Bestandtheile des Senföls $= C^8 H^{10} N^2 S^2$ auf folgende Weise zu *Rhodanallyl* verbunden gedacht werden könnten:

1 Atom Allyl $= C^6 H^{10}$
1 Atom Rhodan $= C^2 \quad N^2 S^2$
$= C^8 H^{10} N^2 S^2$.

Diese Vermuthung überrascht sogleich im höchsten Grade durch ihre grosse Wahrscheinlichkeit und es ist sehr zu bedauern, dass keine Versuche zur Prüfung ihrer Richtigkeit angestellt wurden, z. B. durch Destillation des Schwefelallyls mit Rhodansilber, oder durch einen anderen Versuch ähnlicher Art, als durch Behandlung von Rhodansilber mit einer Verbindung von Allyloxyd mit Salzsäure, oder von Allyloxyd mit Rhodanwasserstoffsäure. Wäre dieses geglückt, so würde es der schönen Arbeit über das Knoblauchöl die Krone aufgesetzt haben*).

*) Gerhardt hat in seinen Comptes rendus mensuels, S. 45, diese Idee aufgenommen, aber ohne mit einem Wort zu erwähnen, dass sowohl Wertheim als Will sie vor ihm aufgestellt haben. Es gibt an, Senföl über Kalium destillirt, und (wofern diese Angabe nicht von ähnlicher Natur wie die über die Producte der trocknen Destillation der Rhodanverbindungen, S. 130, zu halten ist) dadurch Schwefelallyl erhalten zu haben, welches überdestillirte mit Zurücklassung von Rhodankalium, abgesetzt in dem Oele. Dagegen fand sich kein Cyankalium in dem Rhodankalium.

Will *) hat bei seiner vortrefflichen Arbeit über das Senföl, aus welcher ich schon bei den vegetabilischen Salzbasen sehr wichtige Auszüge mitgetheilt habe, dieses Oel dem Einfluss einer Lösung von geschmolzenem Kalihydrat in wasserfreiem Alkohol aussetzt. Es vereinigt sich damit unter einer Entwickelung von Wärme, welche die Masse bald darauf in Sieden versetzt, und welche man durch eine von Aussen angebrachte hinreichende Abkühlung und durch nicht zu grosse Zusätze von dem Oel zu vermeiden suchen muss. Dabei findet keine Entwickelung von Gas statt, der stechende Geruch des Senföls verschwindet, und die Flüssigkeit bekommt einen milderen lauchähnlichen Geruch. Sie nimmt eine bläulich rothe Farbe an, und setzt allmälig ein krystallinisches Pulver ab, welches sich nach dem Auswaschen mit Alkohol als ganz reines $\dot{K}\ddot{C} + 2\dot{H}$ auswies.

Senföl.

Als die davon abgeschiedene, stark alkalische Alkohollösung mit viel Wasser verdünnt wurde, so wurde sie milchig und nachher sammelte sich allmälig ein ölartiger Körper auf dem Boden an, welcher um so farbloser war, je mehr die Erhitzung der Masse bei der Bereitung vermieden worden war. Man giesst dann die gelblichere Lösung ab und wäscht das Oel mit Wasser ab. Ist dieses Oel nun gefärbt, so muss es mit einer

---

Er hat vergessen, zu erklären woher der Schwefel in dem Schwefelallyl gekommen ist. Denn wenn das Kalium das Rhodan von dem Allyl wegnimmt, so bleibt kein Schwefel für dieses übrig.

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. LII, 30.

starken Kochsalzlösung destillirt werden. Es wi[rd] immer ein wenig zersetzt, wenn man es für si[ch] destillirt, indem sich Ammoniak entwickelt. D[as] reine Oel hat einen milden lauchähnlichen Geru[ch] und einen süsslichen, durchaus nicht brennend[en] Geschmack. Sein specif. Gewicht ist $= 1,0$[illegible] bei $+ 14^0$. Sein Siedepunkt liegt zwisch[en] $+ 215^0$ und $+ 218^0$. In Alkohol aufgelöst gi[bt] es gelbe Niederschläge mit Alkohollösungen vo[n] Quecksilberchlorid und Platinchlorid. Beim Ko[-] chen mit Barythydrat wird Schwefelbarium gebil[-] det und eine lösliche Verbindung von Baryt mi[t] einem organischen nicht mehr flüchtigen Körper. Auch aus Blei- und Silbersalzen fällt es im Sie[-] den Schwefelmetall. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus ($C = 75,0$):

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	50,35	28	50,70
Wasserstoff	7,88	50	7,53
Stickstoff	12,30	6	12,96
Schwefel	20,50	4	19,41
Sauerstoff	8,97	4	9,40.

Eine eigentlich rationelle Formel lässt sich wohl noch nicht daraus aufstellen. Aber so weit es sich nach dem lauchähnlichen Geruch beurtheilen lässt, scheint das Oel Schwefelallyl zu enthalten. Der Stickstoffgehalt darin wurde bei verschiedenen Versuchen variirend erhalten, was von der ungleichen Ammoniak-Entwickelung abzuhängen scheint, die bei der Destillation stattfindet. Will glaubt, dass man den in der Formel angenommenen Elementen 1 Aequivalent Ammoniak hinzufügen und dann die Anzahl von Atomen zur Hälfte nehmen müsse $= C^{14}H^{28}N^{4}S^{2}O^{2}$.



Aus der abgegossenen Kalilösung schiesst nach dem Verdunsten in gelinder Wärme ein Kalisalz in strahligen Krystallen an, verunreinigt durch eine Portion von dem vorhin beschriebenen Oel, welches daraus mit Aether ausgezogen werden kann. Wird dieses Salz in Wasser aufgelöst und Essigsäure hinzugemischt, so scheidet sich eine geringe Trübung ab, welche abgeschiedenem Schwefel ähnlich aussieht. Metallsalze bewirken Niederschläge, die bald darauf anfangen sich in Schwefelmetalle zu verwandeln, wobei der stechende Geruch des Senföls hervorkommt. Wendet man eine Lösung von dem Salze in 200 Theilen Wasser, oder eine so verdünnte Lösung an, dass beim Zusatz von Essigsäure keine Trübung entsteht, so kann man daraus die Bleiverbindung in Gestalt eines fein zertheilten gelben Niederschlags ausfällen, welcher beim Umschütteln zusammenfällt. Die Flüssigkeit wird abgegossen und der Niederschlag mit kaltem Wasser ausgewaschen, ausgepresst und getrocknet, so schnell wie möglich im luftleeren Raume über Schwefelsäure, wobei jedoch die schöne citronengelbe Farbe in gelbgrau übergeht. Er gibt jetzt beim Erhitzen bis zu + 100° in dem Ende des Rohrs klare Tropfen von Senföl. Das Bleisalz wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	19,72	8	20,33
Wasserstoff	2,66	12	2,54
Stickstoff	5,01	2	5,96
Schwefel	26,73	4	27,78
Blei	45,20	1	44,89.

Eine rationelle Formel lässt sich nicht daraus

mit Wahrscheinlichkeit aufstellen. Will betrachtet es entweder als ein Haloidsalz $= C^8H^{12}N^2S + Pb$, oder als ein Schwefelsalz $= C^8H^{12}N^2S + PbS$, und das Sulfid darin als aus 1 At. Senföl und 1 Atom Wasserstoffsulfid zusammengesetzt. Die Zersetzung des Senföls mit Kali stellt Will auf folgende Weise auf; 6 At. Senföl, 10 At. Wasser und 2 At. Kali $= 48C + 80H + 12N + 12S + 2K + 12O$, geben

1 At. von dem ölartigen Körper	$= 28C + 50H + 6N + 4S + 4O$
1 At. Ammoniak . .	$= 6H + 2N$
4 At. Kohlensäure . .	$= 4C + 8O$
2 At. von dem Kalisalze	$= 2K + 16C + 24H + 4N + 8S$
	$= 2K + 48C + 80H + 12N + 12S + 12O$

Ueber das Senföl und die Art, wie es zusammengesetzt betrachtet werden kann, so wie auch über die Entstehung der im Vorhergehenden angeführten Salzbasen hat Will sehr interessante Betrachtungen angestellt, welche zeigen, wie sich das Senföl bei den Reactionen theilt, aber um nicht zu weitläufig zu werden, muss ich in Betreff derselben auf die Abhandlung verweisen.

Schliesslich hat er den gelben Körper analysirt, welcher sich auf der Innenseite an dem Glase in einer Flasche abgesetzt hatte, worin das Senföl 3 Jahre lang verwahrt gewesen war. Er wurde mit Aether abgewaschen, worauf er dem sogenannten Schwefelcyan ähnlich aussah. Er löste sich in Kali und wurde durch Essigsäure nur unvollkommen daraus wieder abgeschieden. Er wurde zusammengesetzt gefunden aus:

Kohlenstoff	28,60
Wasserstoff	5,87
Stickstoff	44,81
Schwefel	20,72.

Tonkastearopten in Asperula odorata.

Kosmann *) hat den riechenden Körper in Asperula odorata untersucht und er hat gefunden, dass er dasselbe Stearopten ist, welches in den Tonkabohnen vorkommt, das Coumarine der französischen Chemiker. Es wurde aus dem Alkohol- oder Aetherextract der Pflanze mit siedendem Wasser aufgelöst, durch dessen Verdunsten es dann in warzenförmigen Krystallen und von dem Geruch der Tonkabohnen erhalten wurde. Aus der Pflanze konnte durch Destillation mit Wasser keine Spur von flüchtigem Oel erhalten werden.

Asarin.

Schmidt **) hat im Göttinger Laboratorium einige Untersuchungen über das Asarin angestellt, dessen Namen er in Asaron umgeändert haben will.

Er hat mit grosser krystallographischer Sorgfalt die Krystallform und deren Varietäten, so wie die Umstände studirt, unter welchen diese entstehen. Die Grundform gehört dem klinorhombischen System an, und er hat 5 davon abgeleitete secundäre Formen beschrieben. Die procentische Zusammensetzung desselben fand er eben so wie Blanchet und Sell angegeben haben, aber er berechnet sie anders, nämlich:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	69,37	20	69,407
Wasserstoff	7,66	26	7,494
Sauerstoff	22,97	5	23,099.

*) Journ. de Pharm. et de Ch. V, 393. Daraus im Journ. f. pract. Chem. XXXIII, 55.

**) L'Institut, Nr. 568. p. 383.

Blanchet's und Sell's Formel $= C^8H^{11}$(enthält eine ungerade Anzahl von Wasserstoffat men und sie muss verdoppelt werden zu $C^{16}H^{22}O$ Da das Asarin keine Verbindungen eingeht, lässt sich natürlicherweise der Vorzug von ein derselben nicht beweisen. Aber Schmidt brach eine Substitution von 2 Aequivalenten Wassersto gegen 2 Aequivalente Chlor hervor, in welch der Procentgehalt an Chlor nicht dem Atomg wicht der ersteren Formel entsprach, was als zum Vortheil für Schmidt's Berechnung sprich Der Wasserstoffgehalt in der Analyse entsprich jedoch besser Blanchet's Formel.

Schmidt fand, dass wenn man das Asari in fast wasserfreiem Alkohol auflöst und kocht die Lösung nach 10 Minuten anfängt sich zu fär ben, worauf sie allmälig Gelb und Braudgelb durchläuft, und zuletzt roth wird. Das Asarin ist dann in eine andere Modification übergegangen, ohne dass sich die Zusammensetzung verändert hat. Es hat nun das Vermögen zu krystallisiren und sich mit Wasserdämpfen zu verflüchtigen verloren. Es hat eine rothe Farbe. Dieselbe Veränderung erleidet es, wenn man es lange Zeit bei + 120° erhält, aber es verträgt eine rasche viel höhere Temperatur, ohne sich umzusetzen, so dass die Umsetzung seiner Elemente Zeit erfordert. — Das krystallisirte Asarin löst sich leicht in Salpetersäure, das amorphe viel weniger und mit rother Farbe; aber beide geben Oxalsäure. Beide verändern sich nicht in ihrem Zustande durch Salzsäuregas oder schwefligsaures Gas.

Chlor entwickelt aus beiden Salzsäuregas, und



die erste Einwirkung ist mit Wärme-Entwickelung begleitet. Die neue Verbindung enthält immer die amorphe Modification, und zuletzt wird sie dadurch grün. Die Verbindung ist amorph, ähnlich einem grünen Harz. Sie wird bei der trocknen Destillation zerstört, und ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol mit grüner Farbe, und wird daraus durch Wasser amorph niedergeschlagen, so wie sie auch nach der Verdunstung des Alkohols amorph zurückbleibt. Sie wurde aus $C^{20}H^{22}Cl^{4}O^{5}$ zusammengesetzt gefunden.

Das Stearopten der Alantwurzel, das Helen ist aufs Neue von Gerhardt*) analysirt worden. Ich theilte im Jahresberichte 1841, S. 383, eine von Gerhardt ausgeführte Analyse davon mit, worin er über 1 Proc. Kohlenstoff mehr als Dumas erhalten hatte.

Helen.

Er fand das Helen jetzt zusammengesetzt aus:

	Gefunden					At.	Berechnet
Kohlenstoff	76,4	76,4	76,2	76,8	76,5	21	76,8
Wasserstoff	8,5	8,5	8,8	8,7	8,8	28	8,5
Sauerstoff	15,1	15,1	15,0	14,5	14,7	3	14,7

Als er das Helen mit geschmolzenem Kalihydrat behandelte, so entwickelte sich bei + 250° Wasserstoffgas, und nach dem Auflösen in Wasser schied Salzsäure daraus gelbe zusammenklebende Flocken ab, welche sich in Ammoniak auflösten und woraus sie sich beim Verdunsten wieder abschieden.

Im Wasserbade erhitztes Helen absorbirt wasserfreies Chlorgas (Jahresb. 1841, S. 384) mit Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure. Die frü-

*) Ann. de Ch. et de Phys. XII, 188.

her berechnete Zusammensetzung ändert er nun zu $C^{21}H^{28}Cl^{4}O^{5}$ um. Ich wiederhole hier meine, am angeführten Orte gemachte Bemerkung, dass wenn sich Salzsäure entwickelt, diese Formel offenbar falsch ist, indem sie voraussetzt, dass sich das Helen unverändert mit dem Chlor vereinige. Die Analyse hat ausserdem 1 Proc. Kohlenstoff weniger gegeben, als die Formel voraussetzt.

Den Körper, welcher durch Destillation des Helens mit wasserfreier Phosphorsäure erhalten wird (am angef. Orte S. 385) hat er nun zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden				At.	Berechnet
Kohlenstoff	89,5	89,0	89,8	89,0	19	89,8
Wasserstoff	10,3	10,4	10,1	10,1	26	10,2

Er fand dieses Mal, dass die Phosphorsäure nicht allein 3 At. Wasser aus 1 At. Helenin wegnimmt, sondern auch Kohlenoxydgas daraus entwickelt. Den neuen Körper nennt er *Hellenène*.

Es ist höchst rühmenswerth, dass Gerhardt auf diese Weise seine Angaben von Zeit zu Zeit einer Revision unterwirft, worüber wir Rechnung führen müssen, da sehr viele derselben diese Revision bedürfen.

Helenschwefelsäure.

Er fand, dass rauchende Schwefelsäure das Helen nicht in der Kälte angreift, dass sie es aber in gelinder Wärme mit rothbrauner Farbe auflöst. Wird dann diese Lösung mit Wasser verdünnt und mit kohlensaurem Baryt gesättigt, so bildet sich ein leichtlösliches Barytsalz, helenschwefelsaure Baryterde, welche nicht regelmässig krystallisirt zu erhalten ist, bitter schmeckt und im Sieden nicht zersetzt wird. Bei der Analyse be-



stimmte er bloss den Gehalt an Wasserstoff und an Baryterde, und berechnete dann nach den, in seinem oben angeführten Précis, I, 102, gegebenen Regeln, dass dieses Salz 1 Atom Schwefelsäure enthalte, verbunden mit 1 At. von einer zusammengesetzten Basis, welche besteht aus 1 At. Barium mit 19 Atomen Kohlenstoff und 25 Atomen Wasserstoff, ohne Sauerstoff, $= C^{19}H^{25}Ba + \ddot{\dot{S}}$.

Durch Vergleichung der analytischen Methode und der Wahrscheinlichkeit der nach Gerhardt's Regeln danach berechneten Formel erkennt man den rechten Werth der Coryphäen der neueren Zeit in der organischen Chemie, welche, um mich Gerhardt's eigener Worte zu bedienen *), „marchent avec assurance dans une voie nouvelle, qui leur procure d'amples moissons de decouvertes."

Scharfes Stearopten aus Feigen.

Landerer **) sammelte die noch Milchsaft enhaltenden Schalen von 400 Stück frischen Feigen und zog sie in gelinder Digestion mit 30 Unzen wasserfreiem Alkohol aus. Von dem Auszuge wurden 8 Unzen abdestillirt. Der Rückstand in der Retorte hatte einen scharfen Geschmack und entzündete die Haut, wenn er darauf gestrichen wurde. Durch starke Abkühlung in einem Gemenge von Eis und Kochsalz wurden daraus feine Krystalle erhalten, aber in so geringer Menge, dass sie nur 3¼ Gran wogen. Sie waren leicht schmelzbar, verflüchtigten sich ohne Rückstand, entzündeten sich bei + 62° und verbrannten mit einem äusserst erstickenden Geruch und mit Zurücklassung von Kohle. Sie lö-

*) Comptes rend. mensuels, p. 64.
**) Buchn. Repert. z. R. XXXIV, 70.

sten sich leicht in Aether und fetten Oelen, wie in Kalilauge. Von Salpetersäure wurden roth gefärbt.

Ob der abgekühlte Alkohol noch mehr v diesem Stearopten enthielt, ist nicht angegeb worden.

Campher, künstlich hervorgebracht.

Bei den Versuchen, um Bernsteinsäure a Bernstein durch Salpetersäure zu bereiten (S. 44 fand Doepping*), dass die dabei überdestilli Salpetersäure bei genauer Sättigung mit kaus schem Kali einen starken Camphergeruch annah und dass Aether diesen Campher beim Schütte damit auszog und ihn beim Verdunsten krysta lisirt zurückliess, ganz identisch mit dem au Laurus Camphora.

Harze. Anime und Dammar.

Guibourt**) hat unsere Kenntnisse von de Harzen, welche im Handel unter den Namen Anim und Dammar vorkommen, zu berichtigen gesucht Ausser dem gewöhnlichen Animeharze von Hyme naea Courbaril kommt ein anderes vor von Hyme naca verrucosa, einen auf Madagascar wachsen- den Baum, welches im Handel auch Copal dur genannt wird. Eine dritte weniger allgemeine Sorte soll herrühren von Icica heptaphylla, guja- nensis oder decandra.

Von Dammarharz werden folgende *Arten* auf- gezählt: *Dammar puti* oder *D. batu*, von einer unbekannten Species der Gattung Dammara oder Unona. *Dammar aromatique*, ebenfalls von ei- nem unbekannten Baum; *Dammar peu aromati- que* und *Dammar austral*, von Dammara oder

*) Ann. d. Chem. und Pharm. XLIX, 353.
**) Revue scientif. et industriell. XVI, 177.



Unona australis, welche Sorten von Neu-Seeland kommen und von den Engländern Resine cowdie genannt werden (die erstere scheint nichts anderes als die letztere lange aufbewahrt zu sein); und *Dammar selan* von Dammara selanica, auch *Dammar friable* genannt.

Sie werden durch ihr Verhalten gegen Lösungsmittel, welche aus einer jeden Sorte die darunter gesetzten Procente ausziehen, auf folgende Weise unterschieden:

	Alkohol von 92 Pc.	Aether	Terpenthinöl
Anime (Copal dur)	65,71	60,83	111 *)
Anime, gewöhnliches . . .	43,53	27,50	76
Dammar aromatique . . .	3,00	0,00	93
Dammar austral	43,33	36,66	80
Dammar peu aromatique . .	37,00	17,00	87
Dammar selan oder friable .	20,86	2,00	0.

Jalappenharz

Kayser **) hat unter Liebig's Leitung eine sehr schöne Untersuchung über das Jalappenharz ausgeführt. Er beschreibt zuerst die beiden verschiedenen Arten von Jalappenwurzel, welche im Handel vorkommen. Die eine von Alters her bekannte, in grösseren und kleineren Wurzelknollen, von Ipomoea Schiedeana, welche Pflanze am östl. Abhange der Anden in Mexico wächst, und die andere, welche längere Wurzeln bildet und Stipites Jalappae genannt werden, welche häufig 3 Zoll lang sind und von Ipomoea orizabensis herstammen, welche Pflanze in der Umgegend

*) Alle unter das Terpenthinöl gesetzten Zahlen sind zu hoch, weil ein Theil von dem Terpenthinöl durch Verdunsten nicht völlig wieder entfernt werden kann.

**) Ann. der Chem. u. Pharm. LI, 81.

der Stadt Orizaba in Mexico wächst. Beide Ar-
ten enthalten ungefähr 10 Proc. Harz.

Das Harz von Ipomoea Schiedeana macht de[n]
eigentlichen Gegenstand seiner Untersuchung aus.
Die Wurzel wurde mit 80proc. Alkohol ausge-
zogen, die Lösung mit Wasser vermischt und de[r]
Alkohol abdestillirt. Das abgeschiedene Har[z]
wurde mit Wasser wohl ausgekocht, so lange sich
darin noch etwas davon auflöste. Darauf wurd[e]
es in Alkohol von derselben Stärke aufgelöst, die
Lösung mit gut ausgewaschener Blutlaugekohle
digirirt, bis ihre Farbe hellweingelb geworden
war, dann filtrirt, mit Wasser vermischt und der
Alkohol wieder abdestillirt. Das nun zurückge-
bliebene Harz war schwach gelb und von der
Consistenz des venedischen Terpenthins. Es
wurde wieder mit Wasser ausgekocht, wobei die-
ses ein wenig von dem Harze auflöste. Nach
dem Trocknen war es dann eine gelbweisse, spröde
Masse, welche den bekannten Jalappageruch besass.

Rhodeoretin.

Es wurde nun mit Aether ausgekocht, welcher
davon eine gelbe Farbe annahm, und dieses wurde
mit neuen Aether-Portionen fortgesetzt, so lange
diese noch eine Farbe annahmen. Der Rückstand
wurde der Sicherheit wegen in wenig Alkohol
aufgelöst und daraus wieder durch Aether nieder-
geschlagen, von dem dazu eine ansehnliche Menge
erforderlich war. Das so abgeschiedene Harz ist
farblos und durchsichtig, so dass es, in einer
dünnen Schicht auf Glas getrocknet, von dem
Glase nicht unterschieden werden kann. Es lässt
sich zu einem weissen Pulver zerreiben, ist un-
löslich in Wasser und Aether, leicht löslich in
Alkohol. Die Lösung reagirt schwach sauer, und



das daraus abgeschiedene Harz ist leichtlöslich sowohl in Ammoniak als auch in Essigsäure. Eine ausgezeichnete Reaction dieses Harzes besteht darin, dass es von concentrirter Schwefelsäure nach einigen Minuten langem Berühren mit schöner carminrother Farbe aufgelöst wird, welche sich bald nachher in Braun verändert, worauf ein dunkel gefärbter Körper abgesetzt wird.

Es wurde zusammengesetzt gefunden aus (C = 75,84):

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff	56,49	56,35	42	56,66
Wasserstoff	7,94	7,89	70	7,78
Sauerstoff	35,57	35,76	20	35,56.

Wegen der Eigenschaft durch Schwefelsäure roth zu werden, nennt Kayser dieses Harz *Rhodeorotin* *).

---

*) Bei dieser Gelegenheit nehme ich mir die Erlaubniss an die grosse Schwierigkeit zu erinnern, welche in der Nomenclatur der Harze entstehen muss, wenn die unzählige Menge derselben mit besonderen Namen bezeichnet werden soll. Wir können aber einen so leichten Ausweg anwenden, indem wir den allgemeinen Namen des gemengten Harzes oder der Pflanze, von der die Harze erhalten werden, gebrauchen, und sie durch Hinzufügung von α, β, γ u. s. w. unterscheiden, wodurch das Gedächtniss nur mit den Unterschieden zwischen diesen belastet wird, welche ausserdem leicht durch Nachschlagen wieder gefunden werden, wenn sie vergessen worden sind. Wenn wir in der organischen Chemie bei der Bildung von Namen vergessen, in jeden derselben etwas zu legen, was das Gedächtniss unterstützt, um sich zu rechte zu finden, so wird die Wissenschaft während ihrer fortschreitenden Entwickelung dadurch so erschwert werden, dass kein Gedächtniss-Vermögen für die ganze chemische Sprache ausreichen wird, was aber so leicht zu umgehen ist, wenn man

Rhodeoretin-
säure.

Sein Verhalten zu Salzbasen ist sehr merk würdig. In trockner Gestalt wird es in der Kält nicht von Kali und Ammoniak aufgelöst, was abe stattfindet, wenn man es damit kocht, und ein mal darin aufgelöst, wird es durch Säuren nich wieder daraus abgeschieden. Seine *Lösung* in Alkohol kann mit Kalk, Baryt, Bleioxyd und an deren unlöslichen Basen gekocht werden, ohne dass die Base etwas davon aufnimmt, und ohne dass die Harzlösung etwas von derselben auflöst. Das Geheimniss besteht darin, dass sich das Harz unter dem Einflusse des Alkali's mit den Bestandtheilen von 1 At. Wasser vereinigt und dadurch in eine schwache Säure übergeht, welche in Wasser unauflöslich ist, und welche er *Hydrorhodeoretin* nennt, was wir *Rhodeoretinsäure* nennen wollen, um einen weniger schwerlautenden Namen dafür zu haben.

Um diese Säure zu bekommen, löste er das Rhodeoretin in einer siedenden Lösung von kohlensaurem Kali auf, verdunstete die gelbe Lösung im Wasserbade bis zur Trockne, zog das Salz aus dem kohlensauren Kali mit wasserfreiem Alkohol aus, verdunstete den Alkohol wieder, löste das Salz in Wasser auf, fällte mit basischem essigsaurem Bleioxyd, wusch den Niederschlag gut aus und zersetzte ihn in Wasser durch Schwefelwasserstoff. Die filtrirte Lösung war wasserklar und farblos, aber sie liess beim Verdunsten im

---

bei der progressiven Namen-Bildung nur nicht diesen Umstand ausser Acht lässt. Ich will also das Rhodeoretin das *Alphaharz der Jalappenwurzel* oder das *Jalappa-Alphaharz* und das in Aether lösliche das *Betaharz* nennen.



Wasserbade die Säure in Gestalt einer etwas bräunlichen, spröden, harzähnlichen Masse zurück, die sich wieder in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether auflöste. Sie besitzt keinen Geruch, aber einen bitteren Geschmack. Sie sintert bei + 100° zusammen und einige Grade darüber schmilzt sie zu einem gelben Liquidum; in stärkerer Hitze lässt sie sich entzünden und verbrennt dann mit rusender Flamme und mit Zurücklassung von Kohle. Ihre Lösung in Wasser röthet Lackmuspapier, und sie vereinigt sich mit den meisten Basen zu löslichen neutralen Salzen, aber sie fällt Bleiessig. Mit Schwefelsäure gibt sie die characteristische Reaction des Rhodeoretins. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Die freie Säure	In den Salzen	At.	Berechnet
Kohlenstoff	55,16	55,23	42	55,54
Wasserstoff	8,39	7,98	72	7,83
Sauerstoff	36,45	36,79	21	36,63.

Wahrscheinlich sättigt $C^{42}H^{72}O^{21}$ ein Atom Basis, wiewohl dies bei keinem von den Salzen, welche Kayser untersuchte, stattfand. In dem Kalisalze war 1 At. Basis mit 3 At. Säure verbunden, in dem Barytsalze mit 2 At. und in dem Bleisalze hatte sich 1 At. Säure mit 2 At. Bleioxyd verbunden. Aber dies hat in der Bereitungsmethode seinen Grund. Das Kalisalz wurde aus dem Rhodeoretin durch Sieden mit kohlensaurem Kali bereitet, wobei die Verwandtschaft der Kohlensäure der Sättigung der schwachen Säure entgegenwirkte. Das Barytsalz wurde aus der Säure durch Uebersättigen mit Barythydrat und durch Ausfällung des Ueberschusses davon mit Kohlensäure bereitet, und das Bleisalz durch Nieder-

schlagen des Kali oder Ammoniumoxydsalzes mit Bleiessig, so dass es nicht in Kayser's Plan gelegen zu haben scheint, irgend eine Verbindung im richtigen Neutralitäts-Punkte hervorzubringen.

Das *Kalisalz* mit 3 At. Säure bleibt beim Verdunsten als eine gelbweisse Masse zurück, die sich leicht in Wasser und in Alkohol auflöst. Die Lösung in Wasser hat einen bitteren Geschmack und riecht wie Quitten. Das Salz schmilzt bei + 105°, kann dann entzündet werden und verbrennt mit Flamme.

Das *Ammoniumoxydsalz* ist ebenfalls amorph.

Das *Barytsalz* mit 2 At. Säure ist amorph, fast weiss, löslich in Wasser und in Alkohol, aber nicht in wasserfreiem Alkohol, welcher es aus einer concentrirten Lösung in Wasser niederschlägt. Das Salz schmilzt bei + 105°.

Das *Bleioxydsalz* mit 2 At. Basis ist ein weisser flockiger Niederschlag, der sich beim Auswaschen etwas auflöst.

Wird eine Lösung von Rhodeoretin in Alkohol mit Salzsäuregas gesättigt, so wird sie dunkel rothgelb. Sie wurde dann 10 Tage lang bei Seite gestellt, wobei sie so dunkel geworden war, dass sie undurchsichtig erschien. Damit geschüttelter Aether zog daraus einen dickflüssigen, ölartigen Körper aus, der eine dunkle braungelbe Farbe hatte, nicht unangenehm roch, neutral war und einen sehr hohen Siedepunkt hatte. Er wurde nicht von siedender Kalilauge und von concentrirter Schwefelsäure angegriffen. Kayser nennt ihn Rhodeoretinol, und er fand ihn bei der Analyse zusammengesetzt aus:



Kohlenstoff	67,95
Wasserstoff	10,67
Sauerstoff	22,38.

Die mit Aether gesättigte saure Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Bleioxyd gesättigt, verdunstet und mit wasserfreiem Alkohol ausgezogen, welcher daraus Traubenzucker aufnahm, so dass sich also das Harz in Rhodeorctinol und in Traubenzucker getheilt hatte. Zieht man von 1 At. Harz 1 At. Traubenzucker $= C^{12}H^{24}O^{12}$ ab, so bleibt übrig:

	Atome	Procente
Kohlenstoff	20	67,51
Wasserstoff	46	8,53
Sauerstoff	8	23,96,

was er als den Ausdruck für die richtige Zusammensetzung des Rhodeoretinols betrachtet. Die Rhodeoretinsäure gab mit Salzsäure ähnliche Resultate.

Jalappa-Betaharz.

Das in Aether aufgelöste Harz blieb beim Abdestilliren des Aethers aus seiner gelben Lösung in Gestalt einer bräunlichen, ölähnlichen Masse zurück. Dieselbe wurde in Alkohol aufgelöst, durch Wasser daraus wieder niedergeschlagen, und darauf mit folgenden Eigenschaften ausgestattet erhalten: Es ist weich, harzähnlich, bräunlich, röthet Lackmuspapier, hat einen starken, kratzenden Geschmack und den eigenthümlichen Geruch der Jalappenwurzel. Es erhärtet nicht in der Luft, selbst nicht nach Monaten, und wurde auf keine Weise aus Alkohol oder Aether krystallisirt erhalten. Aber nachdem es einige Monate lang mit Wasser bedeckt gestan-

den hatte, hatte es sich in eine Masse von prismatischen Krystallen verwandelt, welche zusammenhingen und schmierig waren. Es kann entzündet werden und verbrennt dann mit klarer Flamme und mit einem scharfen, widrigen Geruch. Es ist unlöslich in Salpetersäure, Salzsäure und Essigsäure, selbst beim Erwärmen. Dagegen löst es sich leicht in Alkali und wird daraus durch Säuren wieder niedergeschlagen. Eine Lösung davon in Alkohol wird durch eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd in Alkohol mit gelber Farbe gefällt.

Harz aus Ipomoea orizabensis.

Aus der zweiten Art von Jalappenwurzel, den Stipites Jalappae, wurde das Harz ausgezogen und behandelt, wie das vorhergehende, von dem es sich dadurch unterscheidet, dass es sich völlig in Aether auflöst, zu einer wasserklaren Flüssigkeit. Es röthet Lackmus, löst sich in Alkalien, selbst in kohlensauren, und wird daraus durch Säuren wieder in weissen Flocken niedergeschlagen. Es gibt mit Schwefelsäure dieselbe characteristische Reaction, wie Rhodeoretin, wodurch er veranlasst wurde, dasselbe *Pararhodeoretin* zu nennen. Es ist geruch- und geschmacklos, spröde und leicht zu pulverisiren. Es schmilzt leicht, brennt mit leuchtender, russender Flamme, und lässt eine Kohle zurück, die sich ohne Rückstand verbrennen lässt. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	58,64	42	58,88
Wasserstoff	8,13	68	7,84
Sauerstoff	33,23	18	33,28.

Es enthält also 1 Aequivalent Wasserstoff und 2 Atome Sauerstoff weniger als das Rhodeoretin.

Buchner's und Herberger's Jalappin (Jahresb. 1833, S. 243), welches ein basisches Harz sein sollte, ist nichts anderes als Rhodeoretin.

Kayser macht auf die eigenthümliche Reaction der Schwefelsäure mit den Jalappenharzen aufmerksam, als eine gute Prüfung auf ihre Aechtheit. Man legt eine geringe Menge von dem Harze auf ein Uhrglas und befeuchtet es darauf mit ein Paar Tropfen Schwefelsäure. Ist es rein, so löst es sich nach 8—10 Minuten mit carminrother Farbe auf, und erst nach einigen Stunden scheidet sich ein braunes schmieriges Harz daraus ab. Diese Reaction findet nicht statt mit mehreren anderen Harzen, welche er versuchte.

Resina Calophylli.

Levy *) hat ein Harz untersucht, welches von Calophyllum Caloba erhalten wird, einem Baum, der in dem District Maynas in Amerika wächst, und wonach es Harz von Maynas genannt wird. Es hat das Ansehen von Harzen im Allgemeinen, aber es schiesst, wenn man es in siedendem Alkohol auflöst und die Lösung sehr langsam erkalten lässt, in gelben durchsichtigen Prismen an, welche geschoben und rechtwinklig sind, und welche dem monoklinoëdrischen System angehören. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff	67,59	67,22	14	67,2
Wasserstoff	7,25	7,31	18	7,2
Sauerstoff	25,16	25,47	4	25,6

$= C^{14}H^{18}O^{4}$. Es ist elektronegativ, löst sich

*) Ann. de Ch. et de Phys. X, 380.

leicht in Alkali, und wird nicht aus der Lö-
sung in Ammoniak durch Verdunsten abgeschie-
den. Levy versuchte eine Silberoxyd-Verbin-
dung durch Fällen der durch Verdunsten von
überschüssigem Ammoniak befreiten Lösung in
diesem Alkali mit salpetersaurem Silberoxyd für
die Analyse darzustellen, aber er bekam sie stets
auf einem verschiedenen Sättigungsgrade, so dass
die Atom-Zusammensetzung auf diese Weise nicht
controlirt werden konnte. Dieses Harz hat 1,12
specif. Gewicht, schmilzt bei + 105°, aber es
erstarrt nicht eher wieder, als bei + 90°, und
wird dann völlig durchsichtig. Es wird bei
der trocknen Destillation zerstört, ist unlöslich
in Wasser, leichtlöslich in Alkohol und Aether.
Es löst sich kalt mit rother Farbe in concentrir-
ter Schwefelsäure, und wird durch Wasser un-
verändert daraus wieder niedergeschlagen. Es löst
sich auch in kalter Essigsäure auf. Bei der De-
stillation mit Salpetersäure von 1,3 specif. Ge-
wicht gibt es viel Buttersäure, welche mit der
Salpetersäure überdestillirt, und in der Retorte
bleibt eine saure Flüssigkeit, welche Oxalsäure
gibt, die aber ausserdem noch eine andere kry-
stallisirende Säure enthält, welche nicht die Kalk-
salze fällt, deren Natur aber noch nicht genauer
bestimmt worden ist. Mit rauchender Salpeter-
säure bildet es einen anderen sauren Körper;
nachdem die Flüssigkeit mit Wasser ausgefällt
worden ist, bleibt in der Lösung, ausser Salpe-
tersäure, eine gepaarte Salpetersäure, welche nach
dem Verdunsten der ersteren einen nicht krystal-
lisirenden Syrup bildet, der sich sowohl in Al-
kohol als auch in Aether auflöst.

Döpping*) und Schlossberger haben im Laboratorium zu Giessen die in Alkohol löslichen Bestandtheile der Rhabarberwurzel untersucht und daraus drei Harze dargestellt, welche sie *Aporetin*, *Phaeoretin* und *Erythroretin* nennen.

Harze in der Rhabarberwurzel.

Die zu Pulver geriebene Rhabarberwurzel wurde mit 60 bis 80procentigem Alkohol ausgezogen, so lange sich dieser noch damit färbte. Der Alkohol wurde abdestillirt und der Rückstand im Wasserbade getrocknet. Darauf wurde er in der kleinsten nöthigen Menge Alkohols von 80 Proc. aufgelöst, und diese Lösung so lange mit Aether vermischt, als dieser daraus noch etwas abschied. Der Niederschlag wurde mit Aether ausgewaschen und dann ausgepresst. — Als er wieder mit Alkohol von 80 Proc. behandelt wurde, so löste sich daraus ein Harz auf, während ein anderes elektronegatives Harz zurückblieb, nämlich das

Rhabarber-Gammaharz. Aporetin.

Aporetin. Dieses Harz ist braun, wenig löslich in kaltem oder warmem Wasser, so wie auch in heissem Alkohol und Aether. Aber es löst sich leicht und mit brauner Farbe in Kali und Ammoniak, und wird daraus durch Säuren in braunen Flocken wieder abgeschieden, ähnlich einem Apothem, wovon der Name Aporetin abgeleitet worden ist. Nach dem Trocknen wurden diese braunen Flocken zu einer schwarzen, glänzenden Masse, die sich leicht zu Pulver zerreiben liess. Es wurde beim Erhitzen zersetzt, ohne dabei zu schmelzen. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus (C = 75,84):

---

*) Ann. d. Chem. und Pharm. L, 196.

Kohlenstoff	58,89
Wasserstoff	4,35
Sauerstoff	36,76

Die Quantität fiel zu geringe aus, als dass damit Versuche zur Bestimmung der Sättigungs-Capacität hätten ausgeführt werden können. Die Aehnlichkeit in der Zusammensetzung mit den folgenden scheint anzudeuten, dass es eine Verbindung von diesem mit einem ulmin- oder huminartigen Körper ist, welcher die Farbe und die geringere Löslichkeit in Alkohol verursacht, was auch den Namen veranlasst zu haben scheint. Vielleicht ist selbst diese Verbindung während der Operation zur Abscheidung gebildet worden.

Rhabarber-Betaharz. Phaeoretin.

Das in Alkohol lösliche Harz welches der Aether mit dem Aporetin abgeschieden hatte, ist das Phäoretin. Es wird aus dem Alkohol durch Verdunstung erhalten, so wie auch durch Ausfällen daraus mit Wasser, wodurch es sich rein gelb niederschlägt. Nach dem Trocknen ist es braungelb (davon ist der Name abgeleitet, nämlich von φαιος, braungelb), und leicht zu Pulver zu zerreiben. Sein Geschmack hat keine Aehnlichkeit mit dem der Rhabarber. Es schmilzt leicht und gibt beim Erhitzen, noch ehe es anfängt zersetzt zu werden, den Geruch der Rhabarber und Merkmahle von gelben Dämpfen, die aber von einer geringen Einmengung von dem gelben flüchtigen Farbstoff der Rhabarber herrühren, auf den wir weiter unten wieder zurückkommen. Beim Verbrennen bleibt nur eine Spur von Asche zurück. Es ist sehr wenig löslich in Wasser und Aether, aber leicht löslich in Alkohol. Es löst

sich in Schwefel- und Essigsäure mit gelber Farbe, und wird aus beiden durch Wasser wieder mit gelber Farbe niedergeschlagen. Von Alkali wird es leicht und mit rothbrauner Farbe aufgelöst und daraus durch Säuren in gelben Flocken wieder abgeschieden. Aus der gesättigten Lösung in Ammoniak fällt essigsaures Bleioxyd eine violett rothe Verbindung, welche niemals von einem gleichen Bleioxydgehalt erhalten werden konnte. Sie wurde aber doch angewandt, um nach dem Trocknen bei + 100° durch die Verbrennungsanalyse eine Vergleichung zu gewinnen, zwischen der Zusammensetzung des freien und des mit dem Oxyde verbundenen Harzes. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	D. freie Harz	In der Bleioxydverbindg.	At.	Berechn.
Kohlenstoff	58,89	59,86	16	60,27
Wasserstoff	4,35	5,15	16	4,95
Sauerstoff	36,76	34,99	7	34,46.

Es ist also klar, dass diese Atom-Bestimmung, so lange keine bestimmte Verbindung erhalten worden ist, nur als eine vorläufige Versuchsweise betrachtet werden muss.

Rhabarber-Alphaharz. Erythroretin.

Die Lösung in Aether, entstanden durch Ausfällen des Beta- und Gammaharzes, enthielt noch sehr viel Betaharz in der Auflösung. Der Aether wurde wieder abdestillirt, der Rückstand eingetrocknet und in Pulverform mit Aether behandelt, so lange dieser noch etwas daraus auflöste. Die Aetherlösung war tief rothgelb und enthielt nun 2 Körper aufgelöst, nämlich das Alphaharz, welches den Namen *Erythroretin* bekommen hat, und denselben gelben, elektronegativen Farbstoff,

welcher auch den gelben Farbstoff in der Parme-
lia parietina ausmacht, nämlich die Chrysophan-
säure. Was der Aether nicht auflöste, war ein
Gemenge von dem Betaharze mit Chrysophansäure,
die durch Auflösen in Alkohol und freiwillige Ver-
dunstung der Auflösung getrennt wurden, indem
die Säure sich in gelben Körnern daraus absetzte.

Die Aetherlösung wurde abdestillirt *bis zu ei-
nem gewissen Grade*, und dann in einer Schale
mit übergelegtem Deckel freiwillig *verdunsten* ge-
lassen, wobei die Chrysophansäure in gelben Kör-
nern daraus anschoss, so dass sich nach einigen
Tagen das Ganze in einen Brei von diesen Kör-
nern verwandelt hatte. Die Lösung liess man da-
von abtropfen und die Körner wurden mit Aether
abgespühlt, worin sie, nachdem sie einmal daraus
angeschossen, wenig wiederauflöslich sind. Dann
wurde die Aetherlösung derselben Art von Ver-
dunstung weiter überlassen, wobei der *Rest* von
der Säure in Verlauf einiger Tage in Körnern
daraus anschoss, von denen die Aetherlösung ab-
gegossen werden konnte. Sie gab nun, wenn sie
sich längere Zeit überlassen blieb, keine Merk-
mahle mehr von Krystallisation, und sie wurde
daher im Wasserbade bis zur Trockne abgedunstet.

Das Erythroretin, so wie es auf diese Weise
erhalten wird, ist dunkelgelb und gibt ein Pul-
ver, welches vollkommen die Farbe der Rhabar-
ber hat. Es hat wenig Geschmack, erweicht in
Wasser und backt zusammen, schmilzt über +100°;
beim stärkeren Erhitzen zeigen sich gelbe Däm-
pfe, worauf es mit Zurücklassung einer schwer
verbrennbaren Kohle zerstört wird, die nach völ-
ligem Verbrennen fast keine Asche zurücklässt.

Es löst sich bis zu einem geringen Grade in Wasser auf, welches davon eine schwache gelbe Farbe annimmt. Es löst sich leicht in Alkohol, aber nach dem Trocknen schwierig und langsam in Aether. Essigsäure löst es schwierig auf. Concentrirte Schwefelsäure bildet damit eine braunrothe Auflösung, aus welcher es in gelben Flocken durch Wasser wieder abgeschieden wird. Von Alkalien wird es dagegen leicht und mit einer prachtvollen, purpurrothen Farbe aufgelöst, wonach der Name gebildet worden ist, von ἐρυθρος, roth. Durch Säuren wird es daraus mit gelber Farbe wieder abgeschieden. Die Alkali-Verbindung ist so stark gefärbt, dass die kleinste Spur davon in einer Flüssigkeit die Farbe mittheilt. Dieses Harz ist es, welches in der Rhabarber auf Alkali reagirt, und welches in seiner Reinheit wahrscheinlich das empfindlichste aller Reagentien auf Alkali ist. Es wurde jedoch keine von seinen Verbindungen genauer studirt. Sie fällten nur die Ammoniumoxyd-Verbindung mit essigsaurem Bleioxyd, womit sie einen violett rothen Niederschlag bekamen, welcher während des Waschens beim Zutritt der Luft leicht Kohlensäure anzog und welcher bei der Analyse gab:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	16,84	9	16,97
Wasserstoff	1,37	8	1,24
Sauerstoff	12,52	5	12,43
Bleioxyd	69,27	2	69,35

wonach er also ist $= 2\dot{P}b + C^9 H^8 O^5$. Aber sie glauben doch, dass dies keinen richtigen Begriff von der Atom-Zusammensetzung gäbe, indem das Erythroretin für sich gab:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	63,08	19	63,96
Wasserstoff	5,46	18	4,98
Sauerstoff	31,46	7	31,06.

Die letztere Berechnung weicht jedoch mehr, als um 0,88 Proc. Kohlenstoff zu viel und um 0,48 Proc. Wasserstoff zu wenig ab, was eine Einmengung von dem zunächst folgenden Körper auszuweisen scheint, die auch schwerlich in dem Harze hat vermieden werden können, welche aber vielleicht nicht in der Bleiverbindung enthalten war, so dass es wohl wahrscheinlich ist, dass das nach dieser Analyse berechnete Resultat der Wahrheit am nächsten kommt.

Farbstoffe. Chrysophansäure.

Die durch Krystallisation aus der Aetherlösung abgeschiedene Chrysophansäure hatte nach gehöriger Reinigung nicht nur die chemischen Eigenschaften der Säure aus Parmelia parietina, sondern auch völlig die Zusammensetzung derselben (Jahresb. 1845, S. 385). Sie weicht jedoch darin ab, dass sie schwieriger zu krystallisiren ist, was wohl von einer Verunreinigung mit dem Alphaharze herrührt. Dieser Körper ist es, welcher früher Rheïn, Rheumin, Rhabarbersäure, Rhabarbergelb *) u. s. w. genannt wurde, welche Körper

*) Döpping hält den Namen Chrysophansäure aus dem Grunde für passend, weil er keine bestimmte Pflanze bezeichnet und die Säure nun in 2 Pflanzen gefunden worden ist. Dies stimmt nicht mit den oben angeführten Principien für neue Namen überein. Ich schlage vor, sie, anstatt Chrysophansäure, zur Erinnerung an eine der Pflanzen, worin sie gefunden worden ist, am besten *Rheinsäure*, von Rheum, oder *Parietinsäure*, von dem Gattungsnamen Parmelia, zu nennen. Wir haben schon hinreichend viele Namen, welche sich mit *Chryso* anfangen.

sich in den Jahresberichten 1823, 1824, 1828, 1833, 1835, 1836, 1838 und 1841 angeführt finden, in welchen alle Versuche vorkommen, um diesen Bestandtheil der Rhabarber zu erforschen.

Es glückte nicht, die Unzerstörbarkeit der Chrysophansäure durch Schwefelsäure anzuwenden, um sie nach Robiquet's Bereitungsmethode des Alizarins mit Vortheil darzustellen, auch nicht durch Erhitzen der Wurzel bis zur Sublimation der Säure.

In dem Theil der Rhabarberwurzel, welcher mit Alkohol ausgezogen worden war, fand sich noch ein wenig Betaharz, Zucker, Stärke, Pektin, gerbsaure, gallussaure und andere pflanzensaure Salze, so wie Gummi und andere extractive Körper.

R. D. Thomson *) hat einige Versuche mit der Rheinsäure aus Parmelia parietina angestellt und dieselbe analysirt. Aber er fand darin nicht mehr als 65,87 Proc. Kohlenstoff, und er gibt dafür die Formel $= C^9 H^8 O^5$, was genau 1 At. Kohlenstoff weniger ist, als Rochleder und Heldt auf der einen, und Döpping und Schlossberger auf der anderen Seite gefunden haben. Dessen ungeachtet berechnet er dafür die Zusammensetzung zu $C^{40} H^{52} O^{14}$, und er hält das, was er analysirt hat, für etwas anderes, als was Rochleder und Heldt untersuchten, wiewohl diese die Säure auf dieselbe Weise ausgezogen haben.

Purree, Jaune indien.

Vor Kurzem ist von Ostindien aus ein gelber Farbstoff in den Handel gekommen, welcher in Frankreich Jaune indien und in England Purree genannt wird, nach dem indischen Namen für

*) Phil. Mag. XXV, 44.

Kameelharn. Die Abstammung dieses Farbstoffs ist nicht sicher bekannt. Der Name Purree und eine Sage über den Ursprung scheinen auszuweisen, dass er aus Kameelharn erhalten wird, aber die Eigenschaften dieses Farbstoffs sind ganz mit Körpern aus dem Pflanzenreich übereinstimmend. Zufolge der Nachrichten darüber, welche Erdmann *) eingezogen hat, ist die wahrscheinlichste Angabe über den Ursprung desselben die, dass er ein Absatz aus dem Harn von Kameelen ist, der aber dem Harn der Kameele nicht im Allgemeinen angehört, sondern sich nur in dem Harn derjenigen Kameele bildet, welche in Indien mit den Früchten von Mangostana mangifer gefüttert werden, deren Farbstoff mit dem Harn wieder abgeht und sich daraus absetzt. Der Niederschlag wird gesammelt, noch feucht in Kugeln von der Grösse einer geballten Faust geformt, getrocknet und so in den Handel gebracht, wiewohl er sich sehr selten in dem europäischen Handel befindet. In Ostindien soll er jedoch sehr viel zu einem gelben, wenig kostbaren Anstrich verwandt werden. Im europäischen Handel ist er noch sehr theuer.

Er ist gleichzeitig von Erdmann **) und von Stenhouse ***) untersucht worden. Aber Erdmann hat Gelegenheit gehabt, Stenhouse's Abhandlung zu sehen, ehe er die seinige hat drucken lassen. Ihre Resultate kommen einander sehr nahe, und von denen, in welchen sie von

*) Journ. f. pract. Ch. u. Pharm. XXXIII, 248.
**) Daselbst XXXIII, 190.
***) Ann. d. Chem. und Pharm. LI, 423.

einander abweichen, scheinen die von Erdmann die richtigeren zu sein, so weit es von Jemand, welcher sie durch eigene Versuche zu prüfen keine Gelegenheit gehabt hat, beurtheilt werden kann.

Erdmann reibt das Purree zu Pulver und kocht dieses mit Wasser aus, worin sich, ausser ein wenig von dem gelben Farbstoff, diejenigen darin löslichen Stoffe auflösen, welche bei der Gewinnung unabgeschieden damit eintrocknen. Die erhaltene Lösung setzt beim Verdunsten gelbe Flocken ab, welche aus feinen Krystallen von Farbstoff bestehen, und die Mutterlauge setzt nach dem Vermischen mit Salzsäure eine pechähnliche schwarzbraune Substanz ab, während sich ein unerträglicher kothähnlicher Geruch entwickelt. Der pechähnliche Körper wurde nicht untersucht. Die wohl ausgekochte Masse hat eine viel schönere gelbe Farbe, und kommt ebenfalls in den Handel unter dem Namen Jaune indien purifié. Sie ist jetzt eine fast reine Verbindung von dem Farbstoff mit Talkerde, und enthält keine Spur von Phosphorsäure oder Ammoniak.

Wird sie mit Wasser bis zum Sieden erhitzt und dann Salzsäure in kleinen Portionen nach einander hinzugesetzt, so löst sie sich auf, ohne alle Merkmahle von Brausen, mit gelber Farbe, indem sich die Talkerde mit der Salzsäure vereinigt, und der Farbstoff, welcher in Wasser schwer löslich ist, beim Erkalten in glänzenden, blassgelben, in Flocken oder Sternen zusammengewachsenen Nadeln anschiesst. Dieser Farbstoff ist elektronegativ und wird daher von Erdmann *Euxanthinsäure* (von ευ, gut, und ξανθος, gelb) genannt, aber von Stenhouse *Purreic acid.*

Nach den von mir angeführten Nomenklatur-Principien will vorzugsweise Stenhouse's Namen wählen, und ihn *Purrinsäure* nennen, um dadurch dem Gedächtniss einen Anhaltspunkt zu geben.

Diese Krystalle sind noch keineswegs frei von allem Talkerdegehalte, welcher ihnen auf eine höchst merkwürdige Weise anhängt. Man löst sie in überschüssigem kohlensaurem Ammoniak in der Wärme auf, worauf die warm filtrirte Lösung das Ammoniumoxydsalz in Krystallen absetzt, die mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak abgewaschen werden, worin sie unauflöslich sind; dann löst man sie in Wasser auf und vermischt die Lösung siedend mit Salzsäure, worauf die Purrinsäure beim Erkalten in glänzenden, strohgelben Nadeln anschiesst, die noch ein Mal aus einer siedenden Lösung in Alkohol umkrystallisirt werden, wodurch sie noch etwas grösser erhalten werden.

Die Purrinsäure verändert sich nicht in der Luft. Sie ist nicht flüchtig, sondern sie wird bei der trocknen Destillation zersetzt, mit Hervorbringung eines krystallisirten Sublimats, welches weiter unten angeführt werden soll. In offener Luft lässt sie sich entzünden und verbrennt dann mit Flamme. Sie löst sich wenig in kaltem Wasser, etwas mehr in siedendem. Siedender Alkohol löst sie in Menge auf, aber er setzt den grösseren Theil davon beim Erkalten in Krystallen wieder ab. Nach Stenhouse ist sie sehr löslich in Aether, bei dessen freiwilliger Verdunstung sie krystallisirt.

Nach dem Anschiessen aus Alkohol enthält sie chemisch gebundenes Wasser, welches sie bei

+ 130° verliert und von dem der Versuch 4,35 Proc. auswies. Dagegen wurden in der Säure, welche nach der Zersetzung des Ammoniaksalzes durch Salzsäure angeschossen war, 11 Proc. Wasser gefunden.

Ihre Zusammensetzung wurde sowohl durch die Verbrennungs-Analyse der bei + 130° getrockneten Säure bestimmt, indem Sauerstoffgas über das Gemenge in dem Verbrennungsrohre geleitet wurde, als auch durch die Analyse des Bleisalzes, welches durch salpetersaures Bleioxyd aus neutralem purrinsaurem Ammoniumoxyd niedergeschlagen wurde, wodurch man folgende Resultate erhielt (= 75,0):

	Die Säure.			Das Bleisalz.		
	Gefund.	At.	Berechn.	Gefund.	At.	Berechn.
Kohlenstoff	56,39	40	56,41	44,78	40	44,81
Wasserstoff	3,97	32	3,77	3,07	32	2,98
Sauerstoff	39,64	21	39,82	31,43	21	31,38
Bleioxyd	—	—	—	20,72	1	20,83,

$= \dot{P}b + C^{40}H^{32}O^{21}$. Die aus dem Alkohol angeschossene Säure ist $= 2\dot{H} + C^{40}H^{32}O^{21}$, und die aus dem Ammoniaksalze abgeschiedene sehr nahe $= 6\dot{H} + C^{40}H^{32}O^{21}$. Eine Verbrennungsanalyse der basischen purrinsauren Talkerde stimmte ebenfalls vollkommen mit den Zahlen überein.

Purrinsaure Salze. Die Purrinsäure gibt mit Alkalien sehr leicht lösliche gelbe Salze, welche aus ihren sehr concentrirten Lösungen sehr schwierig anschiessen. Dagegen kann man ihre Schwerlöslichkeit in kohlensaurem Alkali von einer gewissen Concentration anwenden, um sie krystallisirt zu erhalten. Die Säure löst sich in der

Siedhitze unter Entwickelung von Kohlensäuregas in einer starken Lösung von kohlensaurem Alkali, und die Lösung erfüllt sich, wenn sich ihre Temperatur erniedrigt, mit glänzenden Krystallflittern, welche in reinem Wasser sehr leicht löslich sind, aber fast unlöslich in dem kohlensauren Alkali. Natürlicherweise kann man durch eine richtig getroffene Concentration das Abscheiden der Krystalle verzögern und sie dadurch grösser erhalten. Sie können mit einer starken Lösung von kohlensaurem Alkali gewaschen werden, was eine vortreffliche Methode ausmacht, um die letzte Spur von fremden löslichen Stoffen daraus auszuwaschen, welche die Säure enthalten kann und welche der Lösung des Alkali's folgen.

Vor den anderen wird das Ammoniumoxydsalz auf diese Weise rein erhalten, weil, nachdem es mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak wohl ausgewaschen und dann ausgepresst worden ist, das kohlensaure Ammoniak, welches noch darin zurück ist, im luftleeren Raume über Schwefelsäure davon abdunstet und das Salz dann ganz rein zurückbleibt. Dieses Salz wurde durch die Verbrennungs-Analyse aus $\dot{N}H^4 + C^{40}H^{32}O^{21} + \dot{H}$ zusammengesetzt gefunden.

Baryt- und *Kalkerde* geben gelatinöse gelbweisse Niederschläge, welche sich durch Erhitzen der Flüssigkeit bis zum Sieden auflösen und sich dann beim Erkalten wieder gelatinös absetzen. Beim Waschen lösen sie sich allmälig auf.

Das *Talkerdesalz* ist so auflöslich, dass es sich nach doppelter Zersetzung von Chlormagnesium mit dem Ammoniumoxydsalze nicht nieder-



schlägt. Vermischt man dagegen Chlormagnesium mit Salmiak in einem solchen Verhältnisse, dass sie nicht mehr durch kaustisches Ammoniak gefällt werden, und tropft das Gemische mit Ammoniak in eine Lösung von purrinsaurem Ammoniumoxyd, so schlägt sich ein schleimiges, gelbes basisches Salz nieder, welches sich in der Flüssigkeit beim Erhitzen bis zum Sieden mit orangerother Farbe auflöst. Lässt man den gelben Niederschlag in der Flüssigkeit liegen, so geht er allmälig in krystallinische Flocken über, welche eine tiefere, bis ins Pomeranzengelbe spielende Farbe haben. Diese Flocken werden von mikroscopischen Krystallnadeln ausgemacht, und sie sind gerade das Salz, welches in dem Purrée enthalten ist. Es besteht aus $2\dot{M}g + C^{40}H^{52}O^{21} + 8\dot{H}$. Der Wassergehalt $=$ 14 Proc.

Die *Salze* von *Manganoxydul*, *Zinkoxyd* und *Nickeloxyd* sind citronengelbe Niederschläge. Das *Eisenoxydulsalz* schlägt sich weiss nieder, aber es wird in der Luft grünbraun, fast schwarz. Das *Eisenoxydsalz* bildet einen schwarzgrünen Niederschlag.

Das *Bleioxydsalz* wird sowohl neutral als auch basisch erhalten, welche sich beide niederschlagen, und die Farbe ist je nach dem ungleichen Sättigungsgrade blasser oder tiefer gelb.

Das *Kupferoxydsalz* bildet einen höchst gelatinösen, gelben Niederschlag, welcher in einem Ueberschuss von schwefelsaurem Kupferoxyd unauflöslich, aber nicht so unbedeutend in reinem Wasser auflöslich ist. Aus verdünnten Lösungen fällt es in Gestalt eines gelben Pulvers

nieder. Concentrirte Lösungen erstarren zu einem gelben Kleister. Nach dem Trocknen ist die gelatinöse Masse braun, aber nach dem Zerreiben zu Pulver gelb.

Das *Quecksilberoxydsalz* fällt schwierig und in geringer Quantität nieder, wenn man Quecksilberchlorid mit Ammoniumoxydsalz vermischt.

Das *Silbersalz* fällt gelb und gelatinös nieder, und löst sich etwas beim Waschen auf.

Stenhouse's Analyse der Purrinsäure gab die Formel $= C^{40} H^{36} O^{22}$. Es ist klar, dass sie 1 At. Wasser enthalten hat. Ausserdem hat er 1 Aequivalent Wasserstoff mehr, als Erdmann gefunden. Das von ihm analysirte Bleisalz war aus einer siedenden Lösung der Säure in Alkohol gefällt worden und gab:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	36,11	40	36,5
Wasserstoff	3,08	36	2,7
Sauerstoff	26,65	22	26,8
Bleioxyd	35,16	2	34,0

Hier war also dasselbe Atom Wasser in der Verbindung zurückgeblieben, welches in der Säure gefunden wurde. Beide waren bei + 100° getrocknet worden.

Purron.

Wird die Purrinsäure oder irgend eins von ihren Salzen in einer Schale mit aufgelegtem Deckel oder in einem an dem einen Ende zugeblasenen Glasrohr erhitzt, so sublimiren sich gelbe Nadeln, welche ein anderer Körper sind, welchen Erdmann *Euxanthon* und Stenhouse *Purrenon* nennt; ich erlaube mir, den letzteren Namen in *Purron* abzukürzen.

Erhält man die Säure in einem Destillations-



Apparate zwischen + 160° und + 180° in geschmolzenem Zustande, so entwickeln sich Wasserdämpfe und Kohlensäuregas; ob sich auch zugleich ein brennbares Gas entwickelt, wurde nicht untersucht. In einigen Minuten ist die Verwandlung beendigt, ohne dass sich ein Sublimat gezeigt hat. Aus dem Rückstande zieht kaustisches Ammoniak ein wenig unzerstörte Purrinsäure, ein wenig Purron und einen braungefärbten Stoff aus, während Purron zurückbleibt, welches jetzt eine blassgelbe Farbe hat, und welches aus Alkohol krystallisirt erhalten wird.

Es bildet sich auch durch Einwirkung von Säuren auf die Purrinsäure. Wird diese in kühl gehaltener Schwefelsäure aufgelöst, so erhält man einen rothgelben Syrup, ohne Gasentwickelung, aus welchem sich das Purron allmälig in Krystallen abscheidet, so dass die Masse zu einem Krystallbrei erstarrt, den man auf einen Ziegelstein abtropfen lässt, worauf das Purron mit Wasser abgewaschen wird, dem man ein wenig kohlensaures Ammoniak zugesetzt hat. Es kann auch durch Wasser aus der Säure abgeschieden werden.

Aus einer Lösung der Säure in wasserfreiem Alkohol setzt sich, nachdem in dieselbe Salzsäuregas eingeleitet worden ist, das Purron allmälig ab, und in Menge, wenn die durch die Säure erhitzte Lösung erkaltet. Wasser fällt dann noch mehr aus.

Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Erdmann		Stenhouse	At.	Ber.
Kohlenstoff	68,23	68,51	68,20	13	68,42
Wasserstoff	3,57	3,68	3,73	8	3,51
Sauerstoff	28,20	27,81	28,07	4	27,96.

Das Purron kann bei vorsichtiger Sublimati[illegible] in zolllangen Nadeln erhalten werden. Es [illegible] völlig neutral, schmilzt und krystallisirt nadelfö[illegible] mig beim Erkalten. Es lässt sich sublimire[illegible] dem grössten Theil nach unzersetzt. Es ist u[illegible] löslich in Wasser, löst sich leicht in siedende[illegible] Alkohol, und schiesst aus der erkaltenden Lösung je nach deren verschiedenen Concentration, a[illegible] Krystallpulver, als breite Nadeln oder als Blätte[illegible] an. Es ist auch etwas in Aether auflöslich. Vo[illegible] kaustischem Kali wird es mit gelber Farbe aufge-löst. Verdünntes kaustisches Ammoniak lässt es ungelöst, aber concentrirtes kaustisches Ammoniak löst es ebenfalls mit gelber Farbe auf, worauf es daraus frei von Ammoniak wieder auskrystallisirt, wenn man das Ammoniak davon abdunstet. Diese Lösung gibt mit Chlormagnesium-Ammonium einen gelben Niederschlag. Wird die Purrinsäure durch Schwefelsäure in Purron zersetzt und die mit Wasser verdünnte Säure mit kohlensaurem Baryt gesättigt, so erhält man nach Erdmann ein Barytsalz von einer gepaarten Schwefelsäure, welches beim Verdunsten einen gelben, flockigen Körper absetzt, und darauf im luftleeren Raume zu einer gummiähnlichen Masse eintrocknet.

Stenhouse bekam durch Behandeln der Purrinsäure mit Salpetersäure eine in gelben Nadeln anschiessende gepaarte Salpetersäure, die beim Erhitzen mit Detonation verbrannte.

Phlobaphen, ein Farbstoff in verschiedenen Baumrinden.

Stähelin und Hofstetter*) haben unter Liebig's Leitung verschiedene Rinden analysirt und darin einen, denselben gemeinschaftlichen Kör-

*) Ann. der Chem. u. Pharm. LI, 63.

per gefunden, welchen sie Phlobaphen, von φλοιος, Rinde, und βαφη, Färbung, nennen, weil die Rinden davon ihre braune Farbe haben. Sie haben ihn aus der Fichtenrinde (der äusseren gesprungenen Rinde von dem unteren Theil des Stamms der Fichte, Pinus silvestris), aus der Chinarinde, aus der Rinde von Platanus acerifolius und aus der Birkenrinde (Betula alba) ausgezogen.

Die Methode diesen Körper daraus zu erhalten, besteht darin, dass man die Rinde zuerst durch Aether von Fett, Wachs und in Aether löslichem Harz befreit, und sie dann mit Alkohol extrahirt. Das Alkoholextract wurde noch mit ein wenig Aether behandelt, um die so eben angeführten Körper daraus zu entfernen. Der Rückstand wird in siedendem Alkohol aufgelöst und diese Lösung unter fortwährendem Umrühren mit siedendem Wasser vermischt, welches in kleinen Portionen zugesetzt wird. Dadurch schlägt sich das Phlobaphen als braunes Pulver nieder, worauf die Flüssigkeit davon Lackmuspapier röthet. Es wird dann sogleich auf ein Filtrum genommen, mit siedendem Wasser gewaschen und getrocknet. In der sauren Flüssigkeit fand sich noch ein anderer Körper aufgelöst, welcher durch den Einfluss der Luft sogleich die Bildung von Phlobaphen veranlasste, was sich allmälig daraus absetzte.

Wird zuletzt die mit Alkohol behandelte Rinde mit Kalilauge gekocht, so erhält man eine dunkelbraune Lösung, aus welcher Säuren das Phlobaphen in viel grösserer Menge ausfällen, als es aus der Alkohollösung erhalten wird.

Das aus der Alkohollösung mit siedendem Was-

ser ausgefällte Phlobaphen gab bei der Verbrennungs-Analyse *):

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	62,78	20	62,77
Wasserstoff	4,30	16	4,12
Sauerstoff	32,92	8	33,10.

Aufgelöst in kaustischem Ammoniak und gefällt mit essigsaurem Bleioxyd, wurden bei zwei verschiedenen Bereitungen ungleich zusammengesetzte Salze erhalten:

Von der ersten Bereitung:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	35,25	60	35,17
Wasserstoff	2,70	48	2,41
Sauerstoff	19,91	24	19,32
Bleioxyd	42,14	4	43,10

$= 3\dot{P}b C^{20} H^{16} O^{8} + \dot{P}b.$

Von der zweiten Bereitung:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	18,09	20	18,21
Wasserstoff	1,80	22	1,65
Sauerstoff	13,20	11	13,20
Bleioxyd	66,91	4	66,94

$= \dot{P}b C^{20} H^{16} O^{8} + 3\dot{P}b.$

Das aus Alkohol gefällte, dann in kaustischem Ammoniak aufgelöste und daraus durch Säuren

---

*) In dieser Abhandlung fehlen alle Angaben der Trocknungs-Temperaturen, wie viel Wasser und Kohlensäure bei den Analysen erhalten worden ist, und nach welchem Atomgewicht der Kohlenstoff berechnet wurde. Das Ganze hat etwa das Ansehen einer übereilten Arbeit, wiewohl viele Mühe auf die Analysen von gemengten Producten verwandt worden ist, welche indess zu nichts dienen.

wieder gefällte Phlobaphen, so wie auch das, welches durch Säuren aus der, nach dem Ausziehen der Rinde mit Aether und Alkohol, beim Behandeln derselben mit kaustischem Alkali erhaltenen Lösung abgeschieden wird, enthält 1 At. Wasser chemisch gebunden und wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Aus Ammoniak gefällt	Aus Kali gefällt	At.	Berechnet
Kohlenstoff	60,13	59,69	20	59,98
Wasserstoff	4,60	4,54	18	4,44
Sauerstoff	35,27	35,77	9	35,58

$= \dot{H} + C^{20} H^{16} O^{8}$.

Die saure alkalische Flüssigkeit, woraus das Phlobaphen mit siedendem Wasser ausgefällt worden war, setzte in der Luft, sich selbst überlassen, noch mehr davon ab; aber wurde sie sogleich, nachdem sie siedend filtrirt worden war, mit neutralem essigsaurem Bleioxyd vermischt, so schied sich eine Bleiverbindung ab, die bei der Analyse gab:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	37,92	20	37,82
Wasserstoff	2,49	16	2,49
Sauerstoff	24,80	10	24,93
Bleioxyd	34,79	1	34,76

$= \dot{P}b + C^{20} H^{16} O^{10}$. Das aus der Lösung durch Einwirkung der Luft abgesetzte Phlobaphen war nach der damit ausgeführten Analyse $= \dot{H} C^{20} H^{16} O^{10}$. Das in der Auflösung zurückbleibende war also ein höherer Oxydationsgrad mit 10 At. Sauerstoff, anstatt 8.

Wird die mit Aether ausgezogene Fichtenrinde mit Wasser (ob kaltem oder warmem, ist nicht angeben worden) behandelt, so erhält man eine

tief rothbraune Flüssigkeit, welche in der Luft ein Apothem absetzt, welches zusammengesetzt gefunden wurde aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	57,62	20	57,70
Wasserstoff	4,51	18	4,27
Sauerstoff	37,87	10	38,03.

$= \dot{H} + C^{20}H^{16}O^{9}$?

Die nun angeführten Versuche waren eigentlich mit der Rinde von Fichten ausgeführt worden, aber durch ähnliche Versuche wurde das Phlobaphen auch aus dem im Vorhergehenden angeführten Rindenarten erhalten.

Offenbar gehört dieser Körper in dieselbe Klasse von Körpern, wie Ulminsäure, Huminsäure, Geinsäure, Quellsatzsäure (Jahresb. 1845, S. 566).

Blattgrün.

Mulder *) hat die Einzelheiten der Analyse des Blattgrüns mitgetheilt, deren Resultat in einer Formel dargestellt im vorigen Jahresberichte, S. 502, angeführt wurde. Die frischen Pappelblätter wurden mit Aether ausgezogen, der Aether wieder abdestillirt, der Rückstand mit Alkohol ausgekocht, aus dem sich beim Erkalten Wachs abschied, welches abfiltrit wurde. Dann wurde der Alkohol abdestillirt, der Rückstand eingetrocknet und nun in sehr wenigem warmem Alkohol aufgelöst, welcher Wachs zurückliess und beim Erkalten noch mehr davon absetzte, was abfiltrirt wurde. Die Lösung wurde eingetrocknet, und der Rückstand mit concentrirter Salzsäure gelinde digerirend behandelt. Die grüne

*) Scheik. Onderzoek. II, 482. Daraus im Journ. f. pract. Chem. XXXIII, 478.

Lösung wurde abgegossen und mit reinen Stücken von Marmor hingestellt, wodurch sich das Blattgrün abschied, welches mit verdünnter Salzsäure gewaschen wurde und darauf mit Wasser, bis alle Salzsäure entfernt worden war. Das Blattgrün wurde dann bei + 102° getrocknet, wobei es, nachdem es vorher lufttrocken gemacht worden war, nur eine unbedeutende Quantität von Feuchtigkeit gab. Bei der Analyse gab es (C=75,12 und N=175,06):

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	54,81	18	55,526
Wasserstoff	4,82	18	4,604
Stickstoff	6,88	2	7,176
Sauerstoff	33,49	8	32,794.

Mulder bedauert es, dass die Quantität von Blattgrün, die man aus den Pflanzen erhalte, so gering sei, dass er mehrere Analysen damit nicht machen konnte, so dass er diese eine nur als eine Approximation betrachtet. Nach dieser Zusammensetzung will es scheinen, als ob das Blattgrün in dieselbe Klasse von Körpern gehöre, wie Indigblau.

Indigo. Metamorphosen-Producte davon.

Laurent*) hat seine Untersuchungen über die Metamorphosen des Indigo's fortgesetzt.

Verbindungen von Indenoxyd (Jahresb. 1843, S. 412). Wird das Indenoxyd in Alkohol aufgelöst und die Lösung mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd in Alkohol vermischt, so schlägt kaustisches Kali, welches nicht im Ueberschuss zugesetzt werden darf, ein gelatinöses Silbersalz nieder, welches die Farbe der Weinhefen hat und ungefähr 42½ Proc. Silber enthält.

*) Revue scientif. et industr. XVIII, 458.

Hat man das salpetersaure Silberoxyd vorher mit kaustischem Ammoniak vermischt, so schlägt sich ein krystallinisches Salz nieder, welches aus dem vorhergehenden besteht, verbunden mit 1 Aequivalent Ammoniak. Es enthält 39,8 Proc. Silber und besteht nach einer damit angestellten Analyse, worin Silber, Kohlenstoff und Wasserstoff bestimmt wurden, aus $\dot{A}g + C^{16}H^{8}N^{2}O^{5} + NH^{3}$. Der elektronegative Körper darin ist also nicht Indenoxyd, sondern dieses hat 2 At. Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff verloren, d. h. 1 At. Wasser, was gut mit der, am angef. Orte, S. 406 und 415, aufgestellten Vermuthung übereinstimmt, dass das Indenoxyd in krystallisirter Form in der That nichts anderes als $\dot{H} + C^{16}H^{8}N^{2}O^{5}$ ist. Inzwischen hat Laurent (Jahresb. 1844, S. 479) Angaben gemacht, welche nicht damit übereinstimmen. Derselbe nennt diese Salze *Isatite d'argent* und *Isatite d'argentammonium*. Eine solche Verbindung wird auch aus chlorisatinsaurem Silberoxyd mit 1 Aequivalent Ammoniak erhalten.

Eine ähnliche braune Verbindung wird erhalten, wenn man eine Lösung von Indenoxyd in überschüssigem Ammoniak zu einer Lösung von essigsaurem Kupferoxyd in Ammoniak mischt, aber sie enthält nicht Kupferoxyd, sondern Kupferoxydul. Seine Vorstellungen über diese Zusammensetzungsart dieser Verbindungen sind ihm eigenthümlich. Ich führe sie nicht an, weil die Wissenschaft durch unklare und verwickelte Phantasiegebilde nichts gewinnt.

Polindenoxyd. Laurent hat gefunden, dass das Polindenoxyd (Imasatin L.) gereinigt werden kann (wa



nach der im Jahresb. 1842, S. 428, angegebenen Bereitungsmethode schwierig ist), wenn man es in Kali auflöst, die Lösung mit Kali vermischt, zum Sieden erhitzt und Salmiak hinzufügt, dessen Chlor dann Chlorkalium bildet, während das Polindenoxyd in Gestalt eines weissen, gelatinösen Körpers niederfällt. Man lässt die Flüssigkeit sogleich erkalten, weil es durch fortgesetztes Kochen körnig und unlöslich wird. Man giesst die geklärte Flüssigkeit ab, giesst Alkohol auf den Niederschlag, und erhitzt sie damit, bis er sich aufgelöst hat. Beim Erkalten schiesst er dann in kleinen, kurzen Prismen daraus an, welche gelbgrau sind. Nachdem das Oxyd körnig oder krystallinisch geworden ist, löst es sich nicht mehr in Alkohol auf. In seinem gelatinösen Zustande wird es auch von starkem Ammoniak aufgelöst, in dem körnigen ist es darin unauflöslich.

Aus der Kalilösung von dem Polindenoxyd fällt salpetersaures Silberoxyd eine Verbindung desselben mit Silberoxyd, und aus der Lösung in Ammoniak eine Verbindung des Silbersalzes mit Ammoniak.

Rubindensäure.

Er hat ferner die Bereitungsmethode der Rubindensäure (am angef. O. S. 430) verbessert. Man löst eine abgewogene Portion Indenoxyd in kaustischem Kali auf, verdunstet die Lösung bis fast zur Trockne und löst den Rückstand in Alkohol. Diese Lösung vermischt man dann mit einer warmen und concentrirten Lösung von ein wenig mehr als 1 Atom schwefelsaurem Ammoniumoxyd auf 1 At. Indenoxyd, wobei sich schwefelsaures Kali niederschlägt und Indenoxyd-Ammoniumoxyd in der Lösung bleibt, die man fil-

45*

trirt und bis zur Syrupsconsistenz verdunstet, wodurch sich jenes darin in rubindensaures Ammoniumoxyd verwandelt. Man löst dieses in siedendem Alkohol, filtrirt das dabei zurückbleibende schwefelsaure Kali ab, erhitzt wieder bis zum Sieden, und setzt Salzsäure, aber nicht im Ueberschuss hinzu, worauf sich beim Erkalten die Rubindensäure in prächtig scharlachrothen Krystallschuppen abscheidet. Ist in Folge eines hinzugekommenen Ueberschusses an Salzsäure oder einer zu schwachen Verdunstung des Ammoniaksalzes unzersetztes Indenoxyd eingemengt darin enthalten, so lässt sich dieses dadurch entfernen, dass man die Säure in verdünntem kaustischem Ammoniak auflöst, worin das Indenoxyd ungelöst zurückbleibt.

Diese Säure, welcher er früher den Namen Acide imasatique gab, nennt er jetzt *Acide isamique.* Sie krystallisirt in rhombischen oder sechsseitigen Blättern. Ihre Zusammensetzung ist so beschaffen, dass sie aus 2 At. Indenoxyd entsteht, indem sich damit die Bestandtheile von 1 Aequivalent Ammoniak vereinigen:

2 At. Indenoxyd	=	$32C + 20H + 4N + 8O$
1 Aequivalent Ammoniak . . .	=	$6H + 2N$
1 At. wasserhaltige Rubindensäure	=	$32C + 26H + 6N + 8O.$

Durch Kochen mit einer verdünnten Säure wird sie wieder zersetzt, indem die Bestandtheile des Ammoniaks Ammoniumoxyd bilden, während Indenoxyd abgeschieden wird. Daher ist es erforderlich, dass bei der Abscheidung der Säure aus dem Ammoniumoxydsalze nicht zu viel Säure hinzugesetzt werde.



Das *Kalisalz* verträgt Sieden ohne zersetzt zu werden.

Das *Ammoniumoxydsalz* schiesst in feinen Nadeln oder in mikroscopischen spitzen Rhomben an. Bei einer gewissen Erhitzung verliert dieses Salz 2 Atome Wasser, wodurch es sich in ein Amid $NH^2 + C^{32}H^{20}N^6O^6$, in Rubindenamid, verwandelt, welches früher Amasatine genannt wurde. Durch Sieden mit Wasser kann es wieder in rubindensaures Ammoniumoxyd zurückgeführt werden, welches sich auflöst, und in Indenoxyd, welches sich abscheidet. Concentrirte Säuren lösen es mit violetter Farbe auf. Verdünnte und kalte Säuren verwandeln es wieder in Rubindensäure und bei Digestion in Indenoxyd.

Chlorrubindensäure. Acide chlorisamique.

Wird chlorisatinsaures Kali $=\dot{K}+C^{16}H^{10}N^2Cl^2O^5$, in Alkohol aufgelöst und diese Lösung mit einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Ammoniumoxyd vermischt, so schlägt sich schwefelsaures Kali nieder, während chlorisatinsaures Ammoniumoxyd in der Alkohollösung zurückbleibt. Nach dem Verdunsten dieser Lösung bis zu einer musähnlichen Consistenz ist der grösste Theil der Masse ein gelber, unauflöslicher Körper, ein Amid, welches Laurent *Clorisamid* nennt, und welches dann ausgewaschen wird. Wir werden sehen, dass es Rubindenamid ist, worin 1 Aequivalent Wasserstoff durch 1 Aequivalent Chlor ersetzt worden ist.

Durch Auflösen in verdünntem kaustischem Kali nimmt es seine Natur als Säure wieder an, und man erhält chlorrubindensaures Kali, woraus Salzsäure, zugesetzt bis zur genauen Sättigung

des Kali's oder nicht völlig so weit, ziegel
Flocken abscheidet, die beim Waschen auf e
Filtrum eine lebhaft rothe Farbe annehmen.
man sie in Alkohol auf, so schiessen sie d
in Krystallen an, welche Rubindensäure
worin 2 Aequivalente Wasserstoff gegen 2 A
valente Chlor ausgewechselt worden sind =
$C^{32}H^{24}N^{6}Cl^{4}O^{7}$. Die Chlorrubindensäure sc
in sehr kleinen Krystallen an, welche sich
einem Mikroscope mit der Rubindensäure isom
zeigen. Sie ist nicht flüchtig, sondern wir
der Destillation zersetzt. Sie ist auflöslich
Alkohol und Aether, als die Rubindensäure.
Lösungen sind, gleichwie ihre Salze gelb. I
Säuren wird sie in 2 At. Chlorisatin verwa
während 1 Aequivalent Ammoniak von der
ausgezogen wird.

Die Versuche von Kolbe welche S. 9
geführt wurden, machen es wahrscheinlich
diese Säuren, in welchen Chlor bis zu eine
wissen Grade gegen eine entsprechende A
von Wasserstoff-Aequivalenten ausgewechsel
den ist, gepaarte Säuren sind, und dass dab
Paarling aus einer Verbindung von Kohl
mit einer gewissen Anzahl von Wasserstof
men in eine andere Verbindung von Kohl
mit einer gleichen Anzahl von Chlor-Atome
wandelt wird, wodurch uns diese Subst
einen Ausweg gibt, die Zusammensetzun
Paarlings zu finden. Ist diese Ansicht
wiewohl es noch zu frühzeitig ist, sie a
schieden anzunehmen, so besteht das Ind
(Isatin) aus $C^{4}H^{2} + C^{12}H^{8}N^{2}O^{4}$ und das
satin, in dessen Paarling der Wasserstoff

Chlor ausgewechselt ist, aus $C^4Cl^2 + C^{12}H^8N^2O^4$. Die Chlorisatinsäure, welche aus 1 At. Chlorisatin durch Hinzufügung der Bestandtheile von 1 Atom Wasser entsteht, ist dann $= C^4Cl^2 + C^{12}H^{10}N^2O^5$ (Vgl. Jahrsb. 1844, S. 456). Daraus folgt dann, dass, gleich viel ob der Paarling Wasserstoff oder Chlor enthält, die chemischen Veränderungen, welche durch Alkali oder Säuren hervorgebracht werden, auf den chemisch activen Theil ganz gleich vorgehen. Daraus folgt ferner, dass, wie Laurent nach anderen theoretischen Ansichten richtig geschlossen hat, die Einwirkung des Ammoniaks auf Isatin und auf Chlorisatin von vielerlei Art sein, und dass das chemisch Wirksame oder der active Theil in beiden Fällen in einerlei Säure verwandelt werden muss.

Die Rubindensäure, welche aus 2 At. Indenoxyd entsteht, muss nach dieser Ansicht 2 At. von dem Paarling desselben $= C^4H^2$ enthalten, also $= C^8H^4 + C^{24}H^{20}N^6O^7$ mit Hinzufügung von 1 At. chemisch gebundenem Wasser, und die Chlorubindensäure $= C^8Cl^4 + C^{24}H^{20}N^6O^7$ sein. Die Isomerie, so wie die Aehnlichkeit in der Farbe und andere Eigenschaften werden dann leicht fasslich, weil der active Theil, wodurch sie bestimmt werden, in beiden derselbe ist.

Chlorrubindenamid. Chlorisamid.

Ein Chlorrubindenamid entsteht, wenn man chlorrubindensaures Ammoniumoxyd bis zur Syrup-Consistenz verdunstet, wie oben angeführt wurde. Dieser Körper entspricht dem Rubindenamid, mit dem Unterschiede, dass der Paarling in dem ersteren Chlor und in dem letzteren Wasserstoff enthält.

Es ist gelb, pulverförmig, unlöslich in kaltem, aber ziemlich löslich in siedendem Wasser. Concentrirte Säuren lösen es mit violetter Farbe auf, verdünnte verwandeln es in der Kälte in Chlorrubindensäure, und in der Wärme in Chlorisatin.

Bichlorisamid.

Die Bichlorisatinsäure ist nach derselben Ansicht $= C^4Cl^4 + C^{12}H^8N^2O^5$. Auf ähnliche Weise wie die vorhergehende behandelt, wird durch Verdunsten ihres Ammoniumoxydsalzes ein Amid erhalten, welches sich als ein gelbes Pulver niederschlägt, Laurent's *Bichlorisamid*. Beim Auflösen in siedendem Alkohol verwandelt es sich wieder in ein Ammoniumoxydsalz, welches in Wasser und Alkohol auflöslich ist, und welches durch salpetersaures Silberoxyd in gelben Flocken gefällt wird. Laurent hat den Niederschlag nicht weiter untersucht, als dass er den Silbergehalt darin bestimmte, welcher $= 26,0$ gefunden wurde. Nach der Theorie, welche er analog mit der vorhergehenden aufstellt, musste er 26,6 betragen, was er als einen Beweis für die Richtigkeit der Theorie ansieht.

Rubindensäure mit Brom. Indelibrome.

Wird Rubindensäure mit Brom übergossen, so entsteht eine heftige Gasentwickelung, indem sich Bromwasserstoffsäure entwickelt. Die Rubindensäure wird dabei verändert; der Ueberschuss an Brom wird dann ausgewaschen, zuerst mit kaltem und dann mit siedendem Alkohol. Dann bleibt ein Körper zurück, welchen Laurent *Indelibrome* nennt. Es ist ein gelbes Pulver, welches eine ziemlich hohe Temperatur erfodert um zu schmelzen, und welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt. In noch höherer Temperatur

wird ein Theil davon sublimirt und ein anderer zersetzt. Es ist unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Aether, und verändert sich nicht durch Kochen mit Kali in Alkohol. Nach einer unvollständigen Analyse, worin der Bromgehalt nicht bestimmt wurde und der Stickstoffgehalt ½ Proc. zu hoch ausfiel, berechnet er dafür die Formel $C^{32}H^{16}N^{6}Br^{8}O^{8}$, wonach 3 Aequivalente Wasserstoff ausgewechselt und durch 4 Aequivalente Brom ersetzt worden sind.

Metamorphosen-Producte von Ammoniak mit Indenoxyd.

Giesst man so viel Alkohol auf Indenoxyd, dass es zur Auflösung desselben nicht hinreicht, und leitet dann Ammoniakgas hinzu, bis sich alles aufgelöst hat, so setzen sich aus dieser Lösung beim Verdunsten mehrere verschiedene Körper nach einander ab, die man von Zeit zu Zeit herausnehmen kann, wenn man will, und zuletzt wird das Ganze eingetrocknet. Der Rückstand ist nur zum Theil in siedendem Alkohol auflöslich; dieser Theil wird ausgezogen und die Lösung verdunstet, während man dieses Mal so genau wie möglich die abgesetzten Körper von ungleicher Beschaffenheit abscheidet.

Isatimid.

Uebergiesst man Indenoxyd mit Alkohol und leitet Ammoniakgas hinein, so löst es sich auf und man erhält durch freiwillige Verdunstung der Lösung einen Körper, welchen Laurent *Isatimid* nennt, abgesetzt in Gestalt eines glänzenden, gelben Krystallpulvers. Sollte dieses mit amorphen, rothbraunen Körnern gemengt sein, welche Polindenoxyd (Imasatin L.) sind, so kann es von diesen gereinigt werden, wenn man es in siedenden Alkohol, der mit sehr wenig Ammoniak vermischt ist, auflöst, welcher Polindenoxyd zurück-

löst, und aus der Lösung schiesst das Isatimid bei freiwilliger Verdunstung wieder an.

Es ist gelb, krystallisirt in mikroscopischen geschobenen 4seitigen Blättern, wird beim Schmelzen zersetzt, ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, die selbst im Sieden wenig davon auflösen. Mit Ammoniak vermischter Alkohol löst es dagegen ziemlich reichlich auf. Kaustisches Kali löst es mit gelber Farbe und unter Entwickelung von Ammoniak auf. Aus der Lösung scheidet Salzsäure ein Gemenge von Indenoxyd und von einem anderen gelben Körper ab, die sich beide in Alkohol auflösen, woraus sie dann durch Krystallisation getrennt werden können. Der letztere schiesst daraus in gelben Körnern an. Ein Gemenge von Salzsäure und Alkohol löst ihn im Sieden auf. Platinchlorid scheidet daraus Platinsalmiak ab, und in der Flüssigkeit bleibt Indenoxyd, ein blauer und ein anderer, harzartiger Körper aufgelöst.

Das Isatimid wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff	65,4	65,6	48	65,61
Wasserstoff	4,0	4,1	34	3,87
Stickstoff	16,1	16,1	10	16,06
Sauerstoff	14,5	14,2	8	14,46.

Man erkennt leicht aus dem Namen, dass Laurent diesen Körper als ein sogenanntes Amid von seinem Isatin betrachtet. Inzwischen fehlen gegenwärtig noch alle Gründe, aus denen man auf eine rationelle Formel schliessen könnte.

Isatilime. Wird die Alkohollösung, woraus sich der vorhergehende Körper abgesetzt hat, weiter verdun-



stet, so schiesst daraus ein Gemenge von Isatimid, Polindenoxyd und Porrinden-Oxydul-Amid an, deren richtige Scheidung von einander Laurent nicht glücken wollte. Nachdem diese sich abgesetzt hatten und abgeschieden worden waren, wurde die Masse in gelinder Wärme verdunstet, bis sie sich mit einem leichten, gelben, flockigen Körper anfüllte, der dann abgeschieden, mit ein wenig Alkohol abgewaschen, und in siedendem Alkohol aufgelöst wurde, woraus er sich dann beim Erkalten in gelben, amorphen Flocken wieder absetzte. Diese werden nicht durch concentrirte Säuren violett gefärbt, sie lösen sich in einem Gemisch von Salzsäure und Alkohol, und aus der Lösung setzt sich kein Indenoxyd ab, ein Beweis, dass sie kein Amid von diesem Oxyd sind. Sie lösen sich in kaustischem Kali und Säuren scheiden sie daraus wieder ab, ohne dass sich Indenoxyd bildet. Die Lösung in Alkohol gibt einen sehr blassgelben Niederschlag mit salpetersaurem Silberoxyd. Sie wurden zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	65,33	45	65,55
Wasserstoff	3,76	32	3,64
Stickstoff	13,00	8	12,71
Sauerstoff	17,91	10	18,10.

Der von Laurent dafür gegebene Name ist dadurch veranlasst worden, dass er den Körper zusammengesetzt betrachtet aus 3 Atomen Indenoxyd, in welchen 2 At. Sauerstoff metaleptisch durch 2 Aequivalente NH oder Imid ersetzt worden sind. Die Versuche mit diesem Körper sind

gar zu wenig entwickelt, um eine rationelle Formel darauf gründen zu können.

Amisatime. Wird die Lösung, woraus sich der vorhergehende Körper abgesetzt hat, mit warmem Wasser verdünnt, so entsteht ein weicher, harzartiger Niederschlag, welcher abfiltrirt wird, und aus der filtrirten Flüssigkeit wird dann nach dem Verdunsten ein orangerother, krystallinischer Absatz erhalten. Wird dieser mit siedendem Alkohol, der mit ein wenig Kalihydrat versetzt worden ist, behandelt, und die filtrirte noch warme Lösung mit Salzsäure genau bis zur Sättigung oder nur wenig darüber hinaus vermischt, so schiesst daraus beim Erkalten ein Körper an, welchen Laurent *Amisatime* nennt.

Er bildet feine, kurze Nadeln, welche mit Alkohol gewaschen werden können. Seine Farbe ist nicht angegeben worden. Er ist unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol, selbst in siedendem. Durch einen Zusatz von sehr wenig Kali wird er unauflöslich und durch mehr davon wird er zersetzt. Die Analyse gab ein von Laurent's Berechnung zu sehr abweichendes Resultat, um einer Erwähnung zu verdienen. Wahrscheinlich ist dieser Körper ein Gemenge.

Carmindine bibromée. Uebergiesst man Bromisatin mit Alkohol, der mit ein wenig Ammoniak versetzt worden ist, so löst sich dasselbe beim gelinden Erwärmen darin auf, und nach 10 Minuten hat die Flüssigkeit eine Rosenfarbe angenommen. Hat sie die Rosenfarbe im höchsten Grade erhalten, so wird sie klar abgegossen und mit Wasser ausgefällt, worauf man den Niederschlag auf ein Filtrum bringt. Er ist hell carminroth und hat den Namen *Car-*



mindine bibromée erhalten. Dieser Körper ist äusserst schwierig auszuwaschen, weil die Flüssigkeit unglaublich langsam durchgeht. Seine Bereitung missglückt zuweilen.

Er ist unlöslich in Wasser, etwas löslich in Alkohol, sehr löslich in Aether. Die Lösungen sind rosenroth. Kali und Ammoniak lösen ihn nicht auf, wenn sie nicht in Alkohol aufgelöst sind, aber das Kali verändert dabei seine Zusammensetzung. In einer concentrirten Wasserlösung von Kalihydrat kann es durch Erhitzung geschmolzen werden, indem es dann oben auf schwimmt, aber nicht zersetzt wird. Durch Salzsäure wird es in einen gelben, in Alkohol löslichen Körper zersetzt.

Die unvollständige Analyse davon stimmte schlecht mit Laurent's Formel-Berechnung überein. Aber er betrachtet ihn doch als zusammengesetzt aus 2 Atomen Bibromisatin, worin 3 At. Sauerstoff durch 3 At. Imid metaleptisch ersetzt sind.

Eine andere Methode diesen Körper darzustellen, besteht darin, dass man bibromisatinsaures Ammoniumoxyd bis zu einem gewissen Grade erhitzt. Aether löst dann das Carmindin aus dem Rückstande auf.

Eigenthümliche Körper aus Pflanzen. Athamantin.

Ich erwähnte im Jahresberichte 1844, S. 510, dass Winckler in der Wurzel von Athamanta Oreoselinum einen eigenthümlichen krystallisirenden Körper, das Athamantin gefunden hat, merkwürdig wegen seiner Eigenschaft, mit concentrirter Schwefelsäure und durch kaustisches Alkali Valeriansäure hervorzubringen. Dieser Gegenstand ist nun von Winckler in Verbindung mit Schne-

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff	66,95	66,92	24	67,02
Wasserstoff	6,82	7,10	30	6,96
Sauerstoff	26,23	26,27	7	26,02

$= C^{24} H^{30} O^{7}$. Das weniger reine, haarförmig krystallisirte, und vermuthlich noch mit Oel verunreinigte gab 68,8 Proc. Kohlenstoff und 7,5 Proc. Wasserstoff.

Das Athamantin kommt in der Wurzel und dem Samen der Pflanze vor, aber es konnte nicht in den Blättern derselben entdeckt werden.

Oreoselon.

Metamorphosen-Producte des Athamantins. Dieser eigenthümliche Körper hat eine grosse Neigung, sich durch katalytischen Einfluss zu theilen in wasserhaltige Valeriansäure und in einen anderen, krystallisirenden, indifferenten Körper, den sie *Oroselon* genannt haben, was aber nach meiner Ansicht *Oreoselon* heissen muss, um nicht das Grundwort des Namens zu verstümmeln.

Athamantin mit Salzsäure. Wird pulverförmiges Athamantin einer Atmosphäre von Salzsäuregas ausgesetzt, so absorbirt es dieses und verwandelt sich durch die dabei entstehende Wärme in ein Liquidum, welches nachher in feinen strahligen Krystallen anschiesst. Es ist sehr schwierig, diese Verbindung rein zu bekommen, indem schon vor der völligen Vereinigung des Athamantins mit Salzsäure ein Theil des mit dieser verbundenen angefangen hat, sich in Oreoselon und in wasserhaltige Valeriansäure zu theilen, welche beide nicht mit der Salzsäure verbunden bleiben. So wie die Verbindung mit vieler Vorsicht erhalten wurde, enthielt sie 13,32 Proc. Chlor; nach



dem Atomgewicht des Athamantins berechnet würde sie 14,07 Proc. davon enthalten.

Lässt man das Athamantin sich zuerst mit trocknem Salzsäuregas sättigen und erhitzt dann die Verbindung in einem Strom von trocknem Salzsäuregas, so destillirt Valeriansäure über, die sich in der Vorlage condensirt, während Salzsäuregas und Kohlensäuregas weggehen. Wenn dann keine Valeriansäure mehr übergeht, so ist Oreoselon zurückgeblieben, von dem bei einem Versuche 56,18 Proc. vom Gewicht des Athamantins erhalten wurden.

Das Oreoselon bleibt in Gestalt einer amorphen, porösen, grauweissen Masse zurück, welche geruch- und geschmacklos ist. Es schmilzt bei + 190° und erstarrt darauf zu einer bernsteingelben, amorphen Masse, welche in stärkerer Hitze zersetzt wird. Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether. Die Lösung ist gelb. Aus der siedend gesättigten Lösung in Alkohol setzt es sich in gelblichen Nadeln wieder ab, welche zu warzenähnlichen Massen oder zu blumenkohlähnlichen Verzweigungen zusammenwachsen. Wird das geschmolzene Oreoselon in siedendem Alkohol aufgelöst, so schiesst es daraus beim Erkalten nicht an, sondern es scheidet sich in gelben Tropfen ab und wird ganz amorph. Von verdünntem Kalihydrat wird es mit gelber Farbe in geringer Menge aufgelöst, von stärkerer Lauge mit rothgelber Farbe, und es wird daraus in hellgelben Flocken niedergeschlagen. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	74,70	14	74,37
Wasserstoff	4,57	10	4,41
Sauerstoff	20,73	3	21,22.

$= C^{14} H^{10} O^3$, welches die Formel für die wasserfreie Benzoësäure ist. Die Analyse gab, selbst mehrere Male wiederholt, einen Ueberschuss an Kohlenstoff: 74,79 bis 74,88 Proc., welcher aber doch nicht zu einer anderen Formel würde führen können, die eben so gut wie diese die Theilung des Athamantins erklären würde:

1 Atom Oreoselon . . . . . . $= 14C + 10H + 3O$
1 Atom wasserhaltige Valeriansäure $= 10C + 20H + 4O$.

geben 1 Atom Athamantin . . . . . $= 24C + 30H + 7O$.

Nach dieser Berechnung muss das Athamantin 52,7 Proc. Oreoselon geben; aber es gab 56,18 Proc., was sie einem Rückhalt von unzerstörtem Athamantin zuschreiben.

Kocht man das mit Salzsäuregas gesättigte Athamantin mit Wasser, so löst es sich darin auf, indem Valeriansäure davon abdestillirt, und aus der erkaltenden Flüssigkeit schiessen lange, feine, weisse Nadeln an.

Oreoselin. Dieser Körper, welchem sie keinen Namen gegeben haben, würde *Oreoselin* genannt werden können, weil er aus Oreoselon und den Bestandtheilen von 1 Atom Wasser besteht. Er schmilzt in stärkerer Hitze und erstarrt nach dem Erkalten langsam aber krystallinisch. In stärkerer Hitze wird er zerstört. Er ist löslich in siedendem Wasser und schiesst daraus beim Erkalten in blendend weissen Nadeln wieder an. In kaltem Wasser ist er dagegen wenig auflöslich. Von



Alkohol und Aether wird er leicht aufgelöst, und er krystallisirt leicht aus dieser Lösung. Er löst sich mit gelber Farbe in kaustischen Alkalien, und wird daraus durch Säuren in feinen, weissen Nadeln gefällt. Er wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	69,15	14	68,89
Wasserstoff	5,01	12	4,91
Sauerstoff	25,84	4	26,20

Er ist also isomerisch mit wasserhaltiger Benzoësäure.

Athamantin mit schwefliger Säure veranlasst ganz ähnliche Phänomene. Von dem wasserfreien schwefligsauren Gas wird 1 Atomgewicht absorbirt, wodurch es zu einem klaren, bräunlich gelben Oel schmilzt, welches nachher krystallinisch erstarrt, und von dem in einer Temperatur von + 110° Valeriansäure und schweflige Säure abdestilliren, während Oreoselon zurückbleibt, welches eben so, wie das mit Salzsäure hervorgebrachte, zusammengesetzt ist.

Durch *Schwefelsäure* wird das Athamantin auf ähnliche Weise zersetzt, aber es ist schwierig, dabei eine Zersetzung des Oreoselons zu verhindern. Ist die Schwefelsäure vorher mit ein wenig Wasser verdünnt und stark abgekühlt worden, so färbt sich die Lösung wenig. Beim Verdünnen mit Wasser schlägt sich dann das Oreoselon in reichlichen gelben Flocken nieder, worauf die Valeriansäure aus dem davon abfiltrirten Liquidum abdestillirt werden kann. Das gefällte Oreoselon ist jedoch bis zu einem gewissen Grade verändert worden, indem es aus Alkohol nicht krystallisirt,

sondern amorph erhalten wird. Es wird au
nicht bei zwei verschiedenen Bereitungen völl
gleich zusammengesetzt erhalten, sondern es gi
mehr Wasserstoff und weniger Kohlenstoff, a
das durch Salzsäure oder schweflige Säure he
vorgebrachte.

Die Valeriansäure, welche durch *Destillatio*
der sauren Flüssigkeit erhalten wurde, war trüb
durch eine geringe Quantität von einem krystall
nischen Körper, aber sie erwies sich in Rücksich
auf ihre Eigenschaften und ihre Zusammensetzun
als Valeriansäure. Der abfiltrirte mit übergegan
gene Körper zeigte sich in seinen Verhältnissen
ganz so wie Oreoselin, aber sie erhielten ihn nicht
in hinreichender Menge, um dies durch eine Analyse zu bestätigen.

Durch *kaustisches Kali* wird das Athamantin
auf ähnliche Weise zersetzt. Von einer sehr starken Lauge wird es in der Kälte aufgelöst, aber
von einer weniger starken wird es erst im Sieden
aufgelöst. Die Lösung ist tief rothbraun. Schwefelsäure fällt daraus Oreoselon mit gelber Farbe,
aber verändert, ungefähr so, wie es durch Schwefelsäure hervorgebracht wird. Bei der Destillation der sauren Flüssigkeit geht Valeriansäure über,
aber trübe von ein wenig Oreoselin.

Das Oreoselon variirt in seiner Zusammensetzung je nach der verschiedenen Operation, wiewohl nur unbedeutend. Frisch ausgewaschen und
noch feucht, löst es sich in kaustischem Ammoniak mit gelber Farbe auf, und diese Lösung gibt
mit essigsaurem Bleioxyd einen schönen gelben
Niederschlag, welcher analysirt wurde. Er wurde
zwar nicht von constanter Zusammensetzung er-



halten, aber alle Resultate näherten sich der Formel $2\dot{P}b + C^{14}H^{10}O^{3}$. Ein anderes Product von der Einwirkung des Alkali's, als Oreoselon, Valeriansäure und ein wenig Oreoselin konnte nicht entdeckt werden.

Schmidt*) hat unter Wöhler's Leitung den bitteren Körper aus den Kernen von Citronen und Apfelsinen (Bernay's Limonin, Jahresb. 1842, S. 384) analysirt. Er kürzt den Namen in *Limon***) ab. Die mikroskopischen Krystalle gehören dem rhombischen (1 und 1 achsigen) System an. Es verträgt + 200° ohne sich zu verändern. Bei + 244° schmilzt es und erstarrt dann amorph; aber es wird nach dem Auflösen in Essigsäure wieder krystallisirt erhalten. Es löst sich wenig in Wasser, Aether und in Ammoniak, aber leicht in Alkohol und in Essigsäure, und am leichtesten in kaustischem Kali, woraus es durch Säuren unverändert wieder abgeschieden wird. Die Lösung in Alkohol ist neutral und setzt es in Krystallen ab, was auch mit der Lösung in Essigsäure stattfindet, ohne dass ihm dann diese Säure anhängt. Es fällt keine Metallsalze. Von Schwefelsäure wird es mit rother Farbe aufgelöst, Wasser fällt es unverändert wieder aus. Dabei bildet sich keine gepaarte Schwefelsäure. Concentrirte Sal-

Limonin.

---

*) Ann. d. Chem. und Pharm. LI, 423.

**) Es wird angegeben, dass diese Abkürzung des Namens desswegen geschehen sei, um die Endigung *in* ausschliesslich den Pflanzenbasen zu reserviren. Diess ist an und für sich gut, aber es dient gegenwärtig zu nichts mehr, da die Anzahl von Namen für Pflanzenstoffe, welche sich mit *in* endigen, ohne dass sie Basen sind, bereits schon so gross ist.

bernsteinsaures Ammoniak, dessen Natur er ausserdem durch eine Verbrennungsanalyse controlirte.

Nach Liebig ist wasserfreies Asparagin = 4C + 8H + 2N + 3O. Bernsteinsaures Ammoniumoxyd ist = 4C + 12H + 2N + 4O. Es muss also aus Asparagin durch Hinzufügung von 2 Atomen Wasserstoff und 1 Atom Wasser gebildet werden können.

Krystallisirter Körper in der Convallaria majalis.

Walz *) hat aus dem getrockneten und pulverisirten Kraute von Convallaria majalis auf folgende Weise einen krystallisirten Körper dargestellt: das Pulver wurde mit Alkohol von 0,84 specif. Gewicht ausgezogen und die Lösung so lange mit essigsaurem Bleioxyd vermischt, als dadurch noch ein Niederschlag entstand. Dann wurde die Lösung abfiltrirt, der grösste Theil des Bleioxyds darin durch Schwefelsäure und der Rest davon mit Schwefelwasserstoff abgeschieden, der Alkohol bis zu ⅞ davon abdestillirt, der Rückstand noch warm mit seinem gleichen Volum heissen Wassers vermischt und in ein hohes Glas gegossen. Beim Erkalten setzten sich daraus voluminöse Flocken ab, welche zuletzt einen krystallinischen Niederschlag bildeten, worauf die darüber stehende, geklärte Flüssigkeit gelb war. Der Niederschlag war braungrün. Er wurde gesammelt, mit wenig Wasser gewaschen, mit Aether digerirt, um Wachs, Fett, Harz und Blattgrün daraus wegzunehmen, wodurch er fast farblos wurde. Er wurde nun in Alkohol aufgelöst, die Lösung lange Zeit mit Blutlaugenkohle digerirt, bis sie

*) Jahrb. f. pract. Pharm. VIII, 84.



farblos geworden war, dann abfiltrirt, die Hälfte des Alkohols daraus abdestillirt, der noch warme Rückstand mit seinem gleichen Volum heissen Wassers verdünnt und dann erkalten gelassen, wobei sich daraus atlasglänzende, blendend weisse Krystallschuppen absetzten, so dass die Flüssigkeit damit einen Brei bildete. Nach dem Verdünnen mit mehr Wasser fielen sie leichter nieder, wo sie dann auf ein Filtrum genommen wurden. Aus der davon abgelaufenen Flüssigkeit wurde durch weiteres Verdunsten noch etwas mehr davon erhalten, jedoch nicht viel. Dieser Körper backt beim Trocknen zu einer weissen, spröden Masse zusammen, die sich unter einem Vergrösserungsglase aus Krystallschuppen zusammengewebt zeigt. Ihr Geschmack ist bitter und kratzend, besonders in der Alkohollösung. Sie ist fast unlöslich in Wasser und in Aether. Im Uebrigen sind ihre Eigenschaften noch nicht angegeben worden. Auch hat sie noch keinen Namen erhalten.

Punicin.

Righini *) hat den Namen *Punicin* einem scharfen, nicht krystallisirenden Körper aus der Wurzelrinde von Punica Granatum gegeben. Er bereitet daraus ein Extract mit schwachem Alkohol, verdunstet dieses bis zur Trockne, reibt den Rückstand mit $\frac{1}{8}$ Kalihydrat zusammen, setzt dann 8 Th. siedendes Wasser hinzu, hält es eine Weile heiss, filtrirt und fällt mit Schwefelsäure, welche nicht im Ueberschuss hinzu kommen darf. Das Punicin schlägt sich in der heissen Flüssigkeit in Gestalt eines Oels nieder, welches dann erstarrt, ähnlich einem Harz. Es ist gelblich weiss, hat

*) Journ. de Pharm. et de Ch. V, 298.

einen eigenthümlichen schwachen Geruch, ähnlich dem von unreinem Veratrin, und einen scharfen Geschmack. Es löst sich in Säuren auf und wird daraus durch Ammoniak wieder niedergeschlagen. — Es muss besser untersucht werden.

Geumbitter. **Buchner d. Aelt.** *) hat in der Nelkenwurzel, Radix Gei urbani, bei einer Analyse derselben, einen eigenthümlichen, bitteren Körper gefunden, welcher sich der Klasse der Säuren nähert und welchen er *Geumbitter* nennt. Er bereitet ihn auf folgende Weise: die pulverisirte Wurzel wird mit $\frac{1}{8}$ ihres Gewichts Kalkhydrat vermischt und das Gemenge mit 40procentigem Alkohol digerirt, wodurch man eine weingelbe Lösung erhält, von der der Alkohol abdestillirt wird. Dabei ist Gerbsäure ungelöst zurückgeblieben und die Flüssigkeit enthält nun eine Verbindung von dem bitteren Körper mit Kalk, nebst Chlorcalcium und essigsaurer Kalkerde. Sie wird im Wasserbade bis zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit Alkohol von 0,833 digerirend behandelt und die gebildete blassgelbe Lösung noch warm abfiltrirt. Beim Erkalten wird sie gelatinös, ohne trübe zu werden, dadurch, dass ein Theil von dem Bitterstoff-Kalk gelatinirt. Bei + 60° wird sie wieder flüssig. Sie wird zur Trockne abgedunstet, der Rückstand in Wasser aufgelöst, aus der Lösung der Kalk mit Oxalsäure niedergeschlagen, der oxalsaure Kalk abfiltrirt, und die frei gewordene Säure mit kohlensaurem Bleioxyd gesättigt, filtrirt und zur Trockne verdunstet. Die gelbe, amorphe Masse wird in Alkohol aufgelöst, welcher Chlor-

*) Buchn. Repert. z. R. XXXV, 184.



blei ungelöst zurücklässt, die Lösung durch Schwefelwasserstoff von Bleioxyd befreit und die unfiltrirte Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne verdunstet. Der schwarze Rückstand wird mit Alkohol ausgezogen, welcher dann beim Verdunsten ein klares, honiggelbes Extract zurücklässt, welches das Geumbitter ist, von neutraler Beschaffenheit.

Aus den angegebenen Versuchen ist es jedoch nicht ganz klar, ob nicht dieser so erhaltene Körper eine Verbindung von dem Bitterstoff mit Alkali ist; denn Buchner führt an, dass er sich trübe in kaltem und klar in heissem Wasser auflöst und dass er aus der Lösung durch Säuren mit weisser Farbe ausgefällt wird, welche Einwirkung sich schwerlich anders verstehen lässt, als dass die Säure eine Basis sättigt, durch welche er löslich gemacht worden war. Das Ausgefällte löst sich in Alkali wieder auf. Diese Frage verdient ins Klare gebracht zu werden.

Buchner gibt die Eigenschaften dieses Bitterstoffs folgendermaassen an: Er ist amorph, enthält keinen Stickstoff, löst sich schwierig in Wasser, leicht in Alkohol und in Aether, gibt mit Alkali, Kalk und Bleioxyd Verbindungen, welche sich leicht in Wasser und in Spiritus lösen, und welche nicht krystallisiren. Mit Ueberschuss an Bitterstoff gelatinirt die Kalkverbindung aus ihrer warmen Lösung in Alkohol. Aus der Auflösung seiner Alkali-Verbindung wird er durch Säuren mit weisser Farbe gefällt, und darauf aufgelöst in Alkohol oder in Aether und dann abgedunstet, bleibt er harzähnlich und fast farblos zurück, so dass er in völlig reinem Zustande ungefärbt zu

sein scheint. Durch kalte concentrirte Schwefelsäure wird er in einen rothen, und durch warme Salpetersäure in einen gelben Farbstoff verwandelt.

Producte der Weingährung. Hefe.

Mulder*) hat eine ausführliche Untersuchung über die Hefe, deren Entstehung und Zusammensetzung angestellt, welche gewiss die klarste und deutlichste von allen denen ist, welche bis jetzt gemacht worden sind.

Seine Abhandlung theilt sich in 3 Abtheilungen, die erste: *Ueber die Methode, nach welcher zu Schiedam in Holland Hefe gebraut wird.* Die darin enthaltenen praktischen Aufklärungen sind von grosser Wichtigkeit, aber das eigentlich Technische liegt ausserhalb den Grenzen dieses Jahresberichts.

Die zweite Abtheilung handelt von der *Bildung der Hefe in Würze und in dem Weinmost oder Traubensaft*, welche in beiden besonders betrachtet wird.

Die Würze oder eine durch sogenanntes Einmaischen, d. h. Einwirkung von Wasser von einer bestimmten Temperatur, bereitete Infusion aus Malz- oder Gersten-Schrot, wobei das Diastas des Malzes die Stärke in gährungsfähigen Zucker und Dextrin verwandelt, enthält nun diesen Körper, nebst Albumin in uncoagulirtem Zustande und die übrigen in Wasser auflöslichen Bestandtheile aufgelöst. Abfiltrirt und in einer Temperatur von + 18° bis + 26° sich selbst überlassen, geräth sie in Gährung, ohne dass es erforderlich ist, Hefe hinzuzusetzen, (wiewohl ein

*) Scheik. Onderzoek. II, 409.



Zusatz davon die Gährung im hohen Grade beschleunigt und befördert). Die vorher klare Flüssigkeit trübt sich immer mehr, indem Hefe gebildet und abgeschieden wird, und in demselben Maasse wird die Gährung lebhafter. Wird dieser Niederschlag abgeschieden, nachdem die Gährung halb vollendet ist, und die filtrirte Flüssigkeit wiederum sich selbst überlassen, so kommt sie von Neuem in Gährung, aber schwieriger und weniger lebhaft; sie trübt sich und setzt von Neuem Hefe ab. Betrachtet man den auf dem Filtrum zurückgebliebenen Niederschlag unter einem Mikroscope, so erkennt man, dass er aus runden, geschlossenen, kugeligen, im Innern gefüllten Zellen besteht *). Sie enthalten einen proteinartigen Körper.

Dies ist nun sogenannte Bierhefe. Wird sie in eine Lösung von reinem Traubenzucker oder Fruchtzucker, welche für sich allein nicht gähren würden, gelegt, so bringt sie darin Weingährung mit ihrer Kohlensäure-Entwickelung hervor. Wiewohl die Zelle geschlossen ist, so tritt doch in Folge von Exosmose die Proteinverbindung daraus hervor, der Zucker dringt hinein und das Protein heraus, und es ist dieser proteinartige Körper, welcher die Ursache der Gäh-

*) Ich habe im vorhergehenden Jahresberichte, S. 539, angeführt, dass Mulder diese Zellen für eine Art lebenden kryptogamischen Gewächses ansieht, nahe verwandt mit Byssus flos aquae, so wie meine grossen Zweifel über das Dasein von lebender Organisation in diesem chemischen Process. Die Meinungen darüber haben jedoch keinen Einfluss auf die Ansichten über die Bildung, Wirksamkeit und Zerstörung der Hefe, was von dieser Frage unabhängig ist.

rung wird, bei welcher derselbe und der Zucker, jeder auf seine Weise, gleichzeitig zerstört werden, der Zucker in Alkohol und Kohlensäure und das Protein in Ammoniak und andere Körper, welche daraus nicht entstehen, wenn nicht Zucker vorhanden ist, so dass, wenn man die Proteinverbindung als das Gährungsmittel für den Zucker betrachtet, der Zucker als das Gährungsmittel für jene angesehen werden kann. Ist der Zucker in grösserer Menge vorhanden, so endigt die Gährung, wenn nichts mehr von der Proteinverbindung unzerstört übrig ist. Aber dann liegt doch scheinbar die hinzugesetzte Hefe noch da. Aber was jetzt noch übrig ist, ist keine Hefe mehr, sondern es sind die Zellen, welche die Proteinverbindung verloren haben, theils unbeschädigt und gefüllt mit den Bestandtheilen der sie umgebenden Flüssigkeit, theils zersprengt, und diese sind nun nichts anderes, als eine Art Zellengerüste, welches wir im vorhergehenden Amylon genannt haben und welches nicht das Vermögen hat, die Gährung zu bewirken. Die Zellenform und die Membran, welche sie bildet, haben keinen Einfluss auf die Gährung. Sie haben nur den Endzweck, dass der darin eingeschlossene, die Gährung erregende Körper als ein Niederschlag aus einer gährenden Flüssigkeit abgeschieden und auf eine andere übertragen werden kann, um diese in Gährung zu versetzen. Aber dass es nicht die Zelle oder deren Kugelform, sondern der darin eingeschlossene Körper ist, welcher die Gährung hervorruft, ersieht man aus folgendem Versuche: Vermischt man die abgeschiedene Hefe mit lauwarmem Wasser und lässt sie eine Weile darin

liegen, so tritt in Folge von Exosmose das Protein durch die Zellenwand heraus und dafür Wasser hinein; und wird das Wasser dann abfiltrirt, ein wenig Zucker darin aufgelöst und die Lösung einer angemessenen Gährungs-Temperatur ausgesetzt, so geräth sie in lebhafte Gährung. Auf diese Weise kann man mit reinem Wasser viel von dem proteinartigen Körper in aufgelöster Form entfernen, damit Zucker in Gährung setzen, und zuletzt die Zellen unwirksam übrig behalten. Rascher und vollständiger, wie mit reinem Wasser geschieht dieses, wenn man die Hefe mit einer starken Lösung von Zucker übergiesst, in einer Temperatur, worin die Weingährung noch nicht beginnt. Nach den Gesetzen der Endosmose und Exosmose dringt nun durch die Zellenwände die Zuckerlösung hinein und dafür die Proteinlösung heraus, so dass die Zuckerlösung nun in einer geeigneten Temperatur eine flüssige Hefe wird, während das zurückgebliebene Ungelöste alle oder den grössten Theil seiner Kraft verloren hat.

Mulder führt viele Gründe für die Vermuthung an, dass die Amidonmembran in den Hefekügelchen aus dem Dextrin gebildet werde, welches die Würze aufgelöst enthält, und dessen Bestandtheile während der Gährung darin umgesetzt werden. Mulder nennt sie in seiner Abhandlung fortwährend *Cellulosa*; aber darunter versteht er nicht das Xylon oder die Holz-Cellulose. Er bemerkt, dass sie durch verschiedene Namen unterschieden werden müssten, um nicht verwechselt zu werden, aber er hat sie nicht gegeben.

Weinmost und Beerensaft (Mulder führt eigentlich Weinbeersaft (Aalbessensap) an), welche

kein Dextrin enthalten, gähren ebenfalls ohne Zusatz von Hefe, aber darin bilden sich nicht die mit Amylonhüllen umgebenen Hefekügelchen.

Ob das aus diesem Beerensaft entnommene Beispiel zu dem allgemeinen Schluss führen kann, dass da, wo kein Dextrin vorhanden ist, die Hefe nicht in der cellulären Form abgesetzt wird, halte ich jedoch noch nicht für entschieden. Denn klarer Weinmost, welcher von selbst in Gährung übergeht, wird, gleichwie auch süsse Weine, wenn eine neue Gährung darin eintritt, trübe, und setzt eine Hefe ab, welche Kugelform hat, und welche Zucker in Gährung setzt, wenn sie nicht gar zu lange Zeit darin liegen gelassen wurde. Danach will es scheinen, als wäre die Vermuthung, dass das Amylon in der Hefe nur aus dem Dextrin sollte gebildet werden können, gar zu beschränkt genommen, besonders da die Zusammensetzung des Fruchtzuckers eine eben so wahrscheinliche Erklärung, wie die des Dextrins, für die Bildung des Amylons auf Kosten ihrer Bestandtheile gestattet.

Die Proteinverbindung, welche die Gährung veranlasst, ist nicht Albumin oder Pflanzenleim, sie muss, ehe sie in den Zustand kommt, worin sie die Gährung einleitet, eine Veränderung erleiden, was man daraus erkennt, dass die Weingährung nicht in Trauben, Beeren und süssen Früchten stattfindet, so lange die Luft durch ihre äussere Hülle abgehalten ist, aber sie beginnt, wie diess schon Gay-Lussac's bekannte Versuche ausgewiesen haben, sobald die Luft Zutritt bekommt. Das Albumin in dem Safte wird dabei in eine Proteinverbindung mit Sauerstoff verwan-



delt, die in der lebenden Pflanze nicht enthalten ist, vielleicht auch nicht in lebenden Thieren. Sie macht das erste, eigentlich wirksame Glied von den Metamorphosen aus, welche das Protein zu durchlaufen hat. Mulder führt an, dass es in Oxyprotein übergehe, unter Aufnahme von mehr und mehr Sauerstoff-Atomen, bis es zuletzt in essigsaures Ammoniumoxyd, Kohlensäure und Wasser zerfällt; was alles sich jedoch gegenwärtig noch nicht anders als dadurch bestätigen lässt, dass in der ausgegohrenen Flüssigkeit, ausser Alkohol, wirklich essigsaures Ammoniumoxyd enthalten ist, worin das Ammoniak nur von dem proteinartigen Körper seine Entstehung nehmen kann. Es ist ausserdem sehr wahrscheinlich, dass selbst der Pflanzenleim (vielleicht auch das Mucin) durch seinen Proteingehalt ähnlich beschaffene Metamorphosen erfährt, wie Albumin, und dadurch die Bildung von wirksamer Hefe veranlasst.

Ohne Gegenwart von Zucker wird die Hefe auf eine ganz andere Weise zersetzt, durch offenbar Fäulniss und Entwickelung stinkender Stoffe.

Wenn Pektin in gährenden Flüssigkeiten vorkommt, was jedoch nicht oft stattfindet, so kann diesem kein Antheil an der Weingährung zugeschrieben werden, wofern es nicht vorher in Zucker übergeht, aber dagegen scheint es hinderlich einzuwirken und zu der schleimigen Gährung beizutragen.

Thénard fand, dass ausgegohrener Zucker 4 Proc. seines Gewichts von einem extractähnlichen Körper zurückliess, welcher durch Verdunsten der spirituösen Flüssigkeit erhalten wurde. Es ist in der That sonderbar, dass keiner von den

vielen, welche nachher Versuche über Hefe u
Gährung angestellt haben, diesen Versuch unt
ungleichen Umständen wiederholt hat. Die Zusan
mensetzung des Zuckers deutet auf eine Theilun
desselben gerade auf in Alkohol und in Kohle
säure. Man hat also keinen Grund, jenes Extra
als ein Nebenproduct davon anzusehen. Die Qua
tität von Hefe, mit Zellenmembranen und allen
welche zur Verwandlung von 100 Th. Zucker i
Alkohol und Kohlensäure erforderlich ist, beträg
nach Thénard nur 1½ Theil. Jenes Extrac
scheint also auch davon nicht entstehen zu kön
nen. Mulder glaubt, dass der von Thénard
angewandte Zucker nicht rein gewesen sei. In
Betracht der Quantität des Rückstandes ist eine
solche Erklärung nicht wahrscheinlich. Aber als
Thénard seine Versuche anstellte, war vieles
unbekannt, was wir jetzt wissen. Wir wissen
nun, dass während ein Theil des Zuckers bei der
Gährung normal zersetzt wird, ein anderer grö-
sserer oder kleinerer Theil desselben durch dabei
einwirkende Neben-Ursachen in Mannazucker und
in Milchsäure verwandelt werden kann, und dass
ausserdem, wenn man krystallisirten Rohrzucker
anwendet, dieser zuerst durch den katalytischen
Einfluss der Hefe in Fruchtzucker verwandelt wird.
Hat er dann nicht völlig ausgegohren, so bleibt die-
ser extractförmig zurück. Ausserdem kann dieses
Extract, wenn Hefe im Ueberschuss angewandt
worden war, um allen Zucker zu zersetzen, die
extractähnliche, in Wasser lösliche höhere Sauer-
stoff-Verbindung von Protein sein, welche wir
weiter unten kennen lernen werden. Ohne neue
Versuche mit gewogenen Quantitäten von reinem



Zucker und reiner Hefe, wobei bis in die kleinsten Einzelheiten berücksichtigt wird, was und wie viel von einem jeden Körper dabei hervorgebracht wird, werden wir stets auf dem trügerischen Fusse von Vermuthungs-Untersuchungen stehen bleiben. Aber wichtige Entdeckungen sind dem Vorbehalten, welcher jetzt diese Arbeit übernehmen wird, wenn er dazu einen hinreichend scharfen Blick und unverwirrtes Urtheil besitzt. Die Untersuchung wird, nachdem die Natur der Hefe bekannt geworden ist, möglich und vielleicht leicht. Bis dahin war sie ein hoffnungsloses Unternehmen. Unter Mulder's Leitung würde eine solche Untersuchung sicher allen Ansprüchen genügend ausfallen.!

Bei der Gährung werden Nebenproducte hervorgebracht, aber nur in so kleinen Quantitäten, dass sie nur bei Versuchen im Grossen bemerkbar werden, z. B. Fuselöle, Amylalkohol, acetylsaures und oenanthyligsaures Aethyloxyd. Dieselben gehören nach Mulder's Ansicht nicht dem Zucker und der Hefe an, sondern eigenthümlichen Neben-Stoffen im Weine, in der Kornmaische, Kartoffelmaische, und sie sind daher verschieden, je nach der Verschiedenheit dieser.

Endlich kommen bei der Malz- und Korngährung zwei Arten von Hefe vor: Oberhefe und Unterhefe. Die erstere schwimmt wie ein Schaum oben auf und es geht lange Zeit darauf hin, ehe sie niederfällt, und die letztere erhebt sich nicht von der unlöslichen Masse. Ihre Wirkungsart ist verschieden. Die erstere bewirkt eine rasche und lebhafte Gährung, die letztere eine langsame und lange fortdauernde oder die Art von Gährungs-

petersäure löst es unverändert auf; es kann damit gekocht werden, und Wasser fällt es doch unverändert wieder aus. Chromsäure wirkt im Sieden ebenfalls nicht darauf ein. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	66,13	42	66,17
Wasserstoff	6,57	50	6,55
Sauerstoff	27,30	13	27,32.

$= C^{42}H^{50}O^{13}$. Es enthält also 2 Atome Sauerstoff mehr als Phloridzin, aber durch keinerlei Art von Reductions-Versuchen liess es sich in Phloridzin verwandeln.

Asparagin. Piria*) hat sehr merkwürdige Angaben über das Asparagin mitgetheilt. Menici hatte in dem Kraute von Vicia sativa, welche Pflanze in sogenanntem etiolirten Zustande aufgewachsen war, einen krystallisirten Körper gefunden, um dessen Untersuchung er Piria bat. Da die Quantität dazu nicht hinreichte, so säete Piria 10 Pfd. Vicia sativa in Gartenerde an einen dunklen Ort. Sie keimte und wuchs sehr hoch und saftig auf. Dann wurde das Kraut abgeschnitten, der Saft ausgepresst, durch Kochen coagulirt, filtrirt und bis zu einem gewissen Grade verdunstet, worauf er eine Menge gefärbter Asparagin-Krystalle absetzte. Durch weiteres Verdunsten der Mutterlauge wurde noch mehr davon erhalten, so dass die ganze Ausbeute davon 240 Grammen betrug, von denen durch Umkrystallisirungen und Behandlung mit Blutlaugenkohle 150 Grm. völlig reinen und farblosen Asparagins erhalten wurden,

*) Comptes rend. 16. Sept. 1844.



von dem er ausserdem die Eigenschaften und durch eine Verbrennungsanalyse die Zusammensetzung bestimmte *).

Die Wicken selbst enthalten kein Asparagin, aber es ist in der grünen Pflanze enthalten, wiewohl in bedeutend geringerer Quantität, als in der etiolirten, und sobald die Pflanze zum Blühen kommt und anfängt Samen anzusetzen, ist es daraus verschwunden. Piria macht darauf aufmerksam, dass die Bestandtheile, z. B. das Albumin und die Menge Asparagin u. s. w., welche in den an dem dunklen Orte aufgewachsenen Wickenpflanzen enthalten waren, nicht aus der Luft durch den Einfluss des Lichts entnommen worden sein könnten, sondern dass sie von dem Samen und von der Gartenerde, worin sie gewachsen wären, herrührten.

Wurde der ausgepresste Saft ohne vorherige Coagulation in der Wärme sich selbst überlassen, so fing er an zu schimmeln und einen faulen Geruch anzunehmen. Es war dann alles Asparagin darin zerstört worden, und bei einem anderen Versuch, bei dem er mehr krystallisirtes Asparagin hinzugefügt hatte, war auch dieses zerstört worden, und an der Stelle desselben erhielt er nach dem Filtriren und Verdunsten krystallisirtes

*) Die angegebenen Zahlen müssen verdruckt worden sein, weil sie nicht Zusammensetzung des Asparagins angeben, wie aus folgender Vergleichung zu ersehen ist:

	Piria.	Pelouze, für gewöhnliches Asparagin
Kohlenstoff	31,80	39,31
Wasserstoff	6,85	6,36
Stickstoff	42,54	22,49
Sauerstoff	18,80	31,84

gewebe von Isländischem Moose oder von Sphaerococcus crispus. Es war nun unlöslich in siedendem Wasser, löslich in kalter und starker Kalilauge, gab kein Xyloidin mit Salpetersäure, und wurde durch Kochen mit verdünnten Säuren in Ulminsäure und Huminsäure verwandelt. Es enthielt ⅛ Proc. Asche. Selbst nach Behandlung der Hefe mit Chlor blieb derselbe Körper zurück. Getrocknet bei + 140° gab es, nach Abrechnung der Asche (C = 75,12):

	Gefunden.			At.	Ber.
	Weniger rein.	Rein.	Mit Chlor bereitet		
Kohlenstoff	44,65	—*)	44,54	12	44,49
Wasserstoff	6,39	6,11	6,41	20	6,16
Sauerstoff	48,97	—	40,05	10	49,35

Es hat also völlig sowohl die Eigenschaften als auch die Zusammensetzung des Amylons.

Die ganze Hefe gab nach dem Trocknen bei + 130° eine schmelzbare Asche, welche 10,29 Proc. betrug. Im Uebrigen gab sie, bei derselben Temperatur getrocknet und nach Abrechnung der Asche, folgende Zusammensetzung, berechnet nach dem alten Atomgewicht des Kohlenstoffs = 76,438:

	Gefunden		Berechnet nach 70,0 Protein u. 30,0 Amylon.
Kohlenstoff	51,91	51,74	52,25
Wasserstoff	7,17	7,14	6,66
Stickstoff	11,08	11,08	11,20
Sauerstoff	29,84	30,04	29,89

*) In der Angabe der bei der Verbrennung erhaltenen Kohlensäure findet sich ein Druckfehler, welcher zu einem anderen Kohlenstoffgehalte führen würde, als welcher für die gefundene Zahl in der Abhandlung berechnet worden ist.



Daraus ergibt es sich also, dass die Protein-Verbindung 0,7 und das Amylon 0,3 vom Gewicht der Hefe ausmacht.

Dieses Verhältniss ist jedoch nicht unveränderlich. Mulder analysirte mehrere Proben von Hefe, erhalten von verschiedenen Bereitungen, wobei er solche Abweichungen in der Zusammensetzung erhielt, dass das Resultat davon war, dass der Proteingehalt darin von 0,55 bis 0,7 variirt.

Durch Kochen mit *Alkohol* wird die Hefe in ihrer Zusammensetzung auf keine andere Weise verändert, als dass er eine sehr geringe Quantität von Fett daraus auszieht, fast nur eine Spur, aber durchaus keinen Pflanzenleim.

Salzsäure löst das Protein daraus auf, aber sie wirkt in der Wärme zerstörend darauf ein, indem sie damit Ammoniak, Ulminsäure und Huminsäure hervorbringt, während durch Huminsäure braun gefärbtes Amylon zurückbleibt, was sich leicht in Kalilauge auflöst.

Essigsäure löst einen guten Theil von dem Protein auf, welches daraus durch kohlensaures Ammoniak niedergeschlagen werden kann, frei von Asche und von unorganischen Bestandtheilen. Wohl ausgewaschen und getrocknet bei + 130° gab es bei der Analyse:

Kohlenstoff	54,35
Wasserstoff	7,04
Stickstoff	16,03
Schwefel	0,25
Sauerstoff	22,33.

Phosphor war nicht darin enthalten. Nach Mulder's Berechnung entspricht dies der Formel $= 15(C^{40}H^{62}N^{10}O^{12}) + S$, was derselbe Schwe-



felgehalt ist, wie der des Krystallkörpers im Auge. Was Essigsäure nicht aufgelöst hatte, bestand nach der Berechnung einer Verbrennungs-Analyse zur Hälfte aus Amylon und die andere Hälfte war eine Proteinverbindung.

Ammoniak zieht daraus nur sehr wenig Protein aus.

Wasser löst daraus ausser Protein freie Phosphorsäure und darin aufgelösten phosphorsauren Kalk und Essigsäure auf; aber zugleich auch eine Portion Dextrin, welches die Hefe entweder schon enthält, oder in welches sich das Amylon durch anhaltende Einwirkung des Wassers umsetzt. Das erstere ist jedoch am wahrscheinlichsten, weil wenn das Waschen fortgesetzt wird, so lange kaltes Wasser noch etwas auszieht, was sehr lange fortdauert, nichts mehr davon in dem Ungelösten zurückbleibt. Die Proteinverbindung hat eine grosse Neigung, Sauerstoff aufzunehmen, und nach der Verdunstung der Wasserlösung bleibt eine braungelbe, extractähnliche, zerfliessliche Masse zurück, welche freie Phosphorsäure enthält. Wird darauf die vollständig ausgewaschene Hefe mit Wasser ausgekocht, so löst dieses viel mehr von der Proteinverbindung auf, welche dabei in ein höheres Oxyprotein übergeht, als zu welchem sich thierische Proteinverbindungen bringen lassen, es wird in Wasser auflöslich und extractähnlich. Aber dabei löst sich auch viel freie Phosphorsäure und phosphorsaurer Kalk auf, welche, da sie sich durch Auswaschen mit kaltem Wasser nicht ausziehen lassen, dadurch ausweisen, dass sie mit dem Proteinkörper chemisch verbunden gewesen sein müssen, und welche jetzt diesen



bei seiner höheren Oxydation zu einem in Wasser löslichen Körper folgen.

Beim Verdunsten blieb ein rothbraunes, zerfliessliches Extract zurück, welches, nachdem es einige Male in Wasser aufgelöst und durch Alkohol daraus wieder niedergeschlagen und dann scharf ausgetrocknet worden war, beim Verbrennen 39,59 Procent Asche lieferte, welche durch Phosphorsäure sauer war, in der Luft zerfloss und in höherer Temperatur schmolz.

Die Verbrennungs-Analyse gab, nach Abzug der Asche (C = 76,438):

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	43,47	40	43,65
Wasserstoff	6,59	74	6,59
Stickstoff	12,68	10	12,64
Sauerstoff	37,26	26	37,12.

Dies gibt 1 At. Protein $= 40C + 62H + 10N + 12O$

8 At. Sauerstoff u. 6 At. Wasser $= \quad 12H \quad + 14O$

$= 40C + 74H + 10N + 26O$,

was wiederum führt zu 1 Atom Octoxyprotein $= C^{40}H^{62}N^{10}O^{20}$ und 6 Atome Wasser, welche letztere nach Mulder der freien Phosphorsäure und den Salzen angehören.

Um über die Natur dieses Körpers Sicherheit zu erhalten, stellte Mulder viele Analysen mit dem durch Kochen der Hefe mit Wasser gebildetem Extract an, aber mit Vermeidung des langen, vollständigeren Auswaschens mit kaltem Wasser, digerirte das concentrirte Decoct mit kohlensaurem Kalk, um Phosphorsäure und phosphorsauren Kalk daraus abzuscheiden, trocknete die Lösung ein und unterwarf den Rückstand der Verbrennungs-Analyse.

Bei allen diesen Versuchen entsprach das Resultat einem Gemenge von Octoxyprotein $= C^{40}H^{62}N^{10}O^{20}$ mit Dextrin und wenig Wasser, worin er zuletzt die Einmischung der letzteren so niedrig stellte, dass sie auf 1 Atom von dem ersteren nicht mehr als $\frac{1}{8}$ At. Dextrin und nicht völlig 2 At. Wasser ausmachten, und stets entsprach der Sauerstoffgehalt, nach Abzug der letzteren, der Formel $= C^{40}H^{62}N^{10}O^{12} + 8O$, und in Folge davon betrachtet er die Bildung von diesem Octoxyprotein als positiv dargelegt.

Den allmälig stattfindenden Uebergang von 15 $(C^{40}H^{62}N^{10}O^{12}) + S$ in $15\,C^{40}H^{62}N^{10}O^{20}$, durch den Einfluss der Luft und durch Oxydation des Schwefels, betrachtet er als eine gleichzeitige Bedingung für die Verwandlung des Zuckers in Kohlensäure und in Alkohol, wobei das Octoxyprotein selbst allmälig in Ammoniak, Essigsäure, Kohlensäure und Wasser verwandelt wird. Wie gross der Zuschuss von Sauerstoff aus der Luft dabei erforderlich ist, und ob während des Fortgangs der Gährung die Hinzukunft von Sauerstoff nothwendig ist, welche wie wir zu glauben wissen nicht aufhört, wenn die Luft von der gährenden Flüssigkeit abgehalten wird, wird natürlicherweise der Prüfstein, auf welchem diese theoretische Ansicht durch Versuche erprobt werden muss, denn klar ist es, dass, wenn auch eine solche Verbindung, wie hier gefunden worden ist, durch Kochen mit Wasser beim ungehinderten Zutritt der Luft entsteht, daraus nicht nothwendig folgt, dass es gerade diese ist, welche sich bei der Gährung bildet, bei welcher ganz andere Umsetzungen stattfinden können. Die Bildung von Octoxyprotein



beim Kochen mit Wasser steht mit dem Gährungsprocesse in keinem anderen Zusammenhange, als dass ein süsser Pflanzensaft nicht eher gährt und Hefe daraus niederfällt, als bis Sauerstoff aus der Luft hinzugekommen ist. Aber bis jetzt haben noch keine Versuche dargelegt, dass die Luft einen fortdauernden Zutritt zu der gährenden Flüssigkeit haben muss, wenn die Gährung darin fortschreiten soll. Dagegen scheinen die im Uebrigen wenig genauen Erfahrungen im Grossen anzudeuten, dass die Gährung um so besser geschieht, je mehr der Zutritt der Luft zu einer in Gährung gerathenen Flüssigkeit verhindert wird. Es bleibt also noch übrig, diese wenn auch nur scheinbaren Widersprüche zwischen Erfahrung und theoretischer Ansicht zu erforschen und zu erklären.

Starke *Salpetersäure* gab, wenn sie mit der Hefe eine Woche lang in Berührung gelassen wurde, während dessen eine gewisse Menge von Luftblasen und den Geruch nach Ameisensäure. Die Flüssigkeit wurde gelb und die Hefe ebenfalls. Die Säure wurde dann abgegossen und das Ungelöste mit Wasser abgewaschen. Der Rückstand wurde mit Ammoniak behandelt, welches viel davon auflöste, und aus dieser Lösung schied Salpetersäure wasserhaltige Xanthoproteinsäure ab $= \dot{H} + C^{54}H^{48}N^{8}O^{12}$, deren Natur ausserdem durch eine Verbrennungs-Analyse genauer bestimmt wurde. Das von dem Ammoniak Ungelöste war gelb und konnte mit Alkohol nicht von seiner Farbe befreit werden. Die Eigenschaften und Zusammensetzung stimmten mit einem Amylon überein, welches durch einen sehr geringen Hinterhalt von Xanthoproteinsäure gefärbt war.

Bei allen diesen Versuchen entsprach das Resultat einem Gemenge von Octoxyprotein $= C^{40}H^{62}N^{10}O^{20}$ mit Dextrin und wenig Wasser, worin er zuletzt die Einmischung der letzteren so niedrig stellte, dass sie auf 1 Atom von dem ersteren nicht mehr als $\frac{1}{8}$ At. Dextrin und nicht völlig 2 At. Wasser ausmachten, und stets entsprach der Sauerstoffgehalt, nach Abzug der letzteren, der Formel $= C^{40}H^{62}N^{10}O^{12} + 8O$, und in Folge davon betrachtet er die Bildung von diesem Octoxyprotein als positiv dargelegt.

Den allmälig stattfindenden Uebergang von 15 $(C^{40}H^{62}N^{10}O^{12}) + S$ in $15\, C^{40}H^{62}N^{10}O^{20}$, durch den Einfluss der Luft und durch Oxydation des Schwefels, betrachtet er als eine gleichzeitige Bedingung für die Verwandlung des Zuckers in Kohlensäure und in Alkohol, wobei das Octoxyprotein selbst allmälig in Ammoniak, Essigsäure, Kohlensäure und Wasser verwandelt wird. Wie gross der Zuschuss von Sauerstoff aus der Luft dabei erforderlich ist, und ob während des Fortgangs der Gährung die Hinzukunft von Sauerstoff nothwendig ist, welche wie wir zu glauben wissen nicht aufhört, wenn die Luft von der gährenden Flüssigkeit abgehalten wird, wird natürlicherweise der Prüfstein, auf welchem diese theoretische Ansicht durch Versuche erprobt werden muss, denn klar ist es, dass, wenn auch eine solche Verbindung, wie hier gefunden worden ist, durch Kochen mit Wasser beim ungehinderten Zutritt der Luft entsteht, daraus nicht nothwendig folgt, dass es gerade diese ist, welche sich bei der Gährung bildet, bei welcher ganz andere Umsetzungen stattfinden können. Die Bildung von Octoxyprotein

beim Kochen mit Wasser steht mit dem Gährungs-processe in keinem anderen Zusammenhange, als dass ein süsser Pflanzensaft nicht eher gährt und Hefe daraus niederfällt, als bis Sauerstoff aus der Luft hinzugekommen ist. Aber bis jetzt haben noch keine Versuche dargelegt, dass die Luft einen fortdauernden Zutritt zu der gährenden Flüssigkeit haben muss, wenn die Gährung darin fortschreiten soll. Dagegen scheinen die im Uebrigen wenig genauen Erfahrungen im Grossen anzudeuten, dass die Gährung um so besser geschieht, je mehr der Zutritt der Luft zu einer in Gährung gerathenen Flüssigkeit verhindert wird. Es bleibt also noch übrig, diese wenn auch nur scheinbaren Widersprüche zwischen Erfahrung und theoretischer Ansicht zu erforschen und zu erklären.

Starke *Salpetersäure* gab, wenn sie mit der Hefe eine Woche lang in Berührung gelassen wurde, während dessen eine gewisse Menge von Luftblasen und den Geruch nach Ameisensäure. Die Flüssigkeit wurde gelb und die Hefe ebenfalls. Die Säure wurde dann abgegossen und das Ungelöste mit Wasser abgewaschen. Der Rückstand wurde mit Ammoniak behandelt, welches viel davon auflöste, und aus dieser Lösung schied Salpetersäure wasserhaltige Xanthoproteinsäure ab $= \dot{H} + C^{34}H^{48}N^{8}O^{12}$, deren Natur ausserdem durch eine Verbrennungs-Analyse genauer bestimmt wurde. Das von dem Ammoniak Ungelöste war gelb und konnte mit Alkohol nicht von seiner Farbe befreit werden. Die Eigenschaften und Zusammensetzung stimmten mit einem Amylon überein, welches durch einen sehr geringen Hinterhalt von Xanthoproteinsäure gefärbt war.

Chlor bringt, wenn man es in ein Gemenge von Hefe mit Wasser einleitet, unlösliches chlorigsaures Protein hervor. Wird nach beendigter Einwirkung des Chlors die Flüssigkeit abgegossen, und die gefällte braune Masse mit kaustischem Ammoniak behandelt, so verwandelt sie sich in Trioxyprotein, welches sich auflöst und aus der Lösung erhalten wird, wenn man es nach starker Concentrirung derselben durch Alkohol daraus niederschlägt. Es wurde der Sicherheit wegen auch analysirt.

Wird das, was Ammoniak nicht auflöst, noch einmal mit Chlor und darauf mit Ammoniak behandelt, so bleibt gallertartiges Amylum zurück, dessen Analyse schon im Vorhergehenden angeführt worden ist.

Lässt man die Hefe in einer Zuckerlösung liegen, welche Zucker im Ueberschuss enthält, so erfolgt, sobald die starke Gährung vollendet ist, eine langsame Gährung, nachdem der Proteinkörper an Menge abgenommen hat und schwieriger von der Flüssigkeit ausgezogen wird. Als nach 24 Tagen die Gährung noch nicht aufhören wollte, nahm Mulder die rückständige Hefe heraus, und analysirte sie nach dem Abwaschen und Trocknen durch Verbrennung. Nach der Berechnung des Resultats enthielt sie jetzt auf 8 Th. Amylon nur 2 Th. Proteinverbindung, und Mulder vermuthet, dass bei noch mehr Geduld wahrscheinlich nur Amylon übrig geblieben wäre.

Ueber die Zusammensetzung der Hefe sind auch von Schlossberger*) Versuche angestellt wor-

*) Ann. d. Chem. und Pharm. LI, 193.



den, welche ebenfalls darlegen, dass die Hefe aus Kugeln besteht, die einen proteinartigen Körper enthalten und ein stärkeartiges Zellgewebe von derselben Natur, wie das der Flechten. Die trockne Hefe gab bei der Verbrennungs-Analyse nach Abzug der Asche (C = 75,84):

	Oberhefe.	Unterhefe.
Kohlenstoff	50,05	48,03
Wasserstoff	6,52	6,25
Stickstoff	11,84	9,80
Sauerstoff	31,59	35,92.

Mulder's Untersuchungen wurden nur mit Oberhefe angestellt, und die Uebereinstimmung beider Resultate ist befriedigend. Dass Mulder's Kohlenstoffgehalt höher ausgefallen ist, kommt zum Theil davon her, dass er das Atomgewicht des Kohlenstoffs höher nimmt. Dass die Unterhefe weniger Protein enthält, wird aus dem Stickstoffgehalte eingesehen, und dieser Umstand scheint die ungleiche Wirksamkeit beider Hefarten hinreichend zu erklären.

Schlossberger zog das Protein aus der Hefe mit verdünnter Kalilauge aus, mit der er sie zu wiederholten Malen behandelte. Aus der Lösung fällte er die Proteinverbindung mit Salzsäure aus und analysirte sie nach dem Auswaschen und Trocknen. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus:

Kohlenstoff	55,53
Wasserstoff	7,50
Stickstoff	14,01
Sauerstoff	22,96.

Dass das Protein der Hefe schwefelhaltig ist, fand er ebenfalls; aber nach der Weise, in wel-

cher er dasselbe durch Kali auszog, ging der Schwefel verloren, indem derselbe Schwefelkalium bildete.

Das mit Kalilauge ausgezogene Amylon fand er zusammengesetzt aus:

Kohlenstoff	50,09
Wasserstoff	6,60
Sauerstoff	48,31,

was ebenfalls dem Resultate von Mulder's Untersuchung sehr nahe kommt. Da diese Versuche gleichzeitig angestellt wurden, wiewohl die von Schlossberger später als die von Mulder bekannt gemacht worden sind, so können sie als gegenseitige Bestätigungen angesehen werden.

Schlossberger fand, dass sich bei der Gährung keine Spur von dem Schwefel der Hefe als Schwefelwasserstoff entwickelt. Dagegen fand er, dass frische Hefe das Wasserstoffsuperoxyd mit Entwickelung von Sauerstoffgas, und das flüssige Supersulfuretum von Wasserstoff mit Entwickelung von Wasserstoffsulfid zersetzt, welche Eigenschaft sie durch Kochen verliert. So eben in Fäulniss gerathene und riechende Hefe hört auf diese Veränderung zu erleiden, wenn man sie in eine Lösung von Traubenzucker legt, welche sie in Gährung versetzt, ohne dass das dabei sich entwickelnde Kohlensäuregas übel riecht. Ist aber die Fäulniss bis zu einem gewissen Grade fortgeschritten, so entsteht dadurch keine Weingährung mehr in einer Zuckerlösung, und die Fäulniss setzt sich darin gleichmässig fort.

In Rücksicht auf die Wirkungen der Hefe und auf den Zucker äussert Schlossberger, welcher diese Versuche unter Liebig's Leitung aus-



geführt hat, «dass sein Lehrer darin den ersten Schritt gethan, indem er die Ursache der Störung des Verwandschafts-Gleichgewichtes von bekannten Grundsätzen abgeleitet habe, nämlich *von dem berühmten Principe in der neuen Mechanik: der Uebertragung der Bewegung von einem Molecul auf den anderen»* *). Aber Schlossberger vergisst uns zu sagen, warum die Molecule der in faulender Bewegung begriffenen Hefe nicht auch diese Bewegung auf die des Zuckers übertragen. «Liebig», fährt Schlossberger fort, «hat dadurch an die Stelle der katalytischen Kraft und der Contract-Wirkung, dieser reinen Umschreibungen der Thatsache und Eingeständnisse unseres Nichtwissens, eine elegante Theorie gesetzt, und hierdurch einen Erklärungsgrund gewagt, der schon jetzt auf die dunkelsten Vorgänge der organischen und besonders physio-pathologischen Chemie leuchtende Strahlen wirft».

Ueber die Hefe sind auch Versuche von Bouchardat **) angestellt worden. Er beschreibt verschiedene von den physischen und chemischen Eigenschaften der Oberhefe und Unterhefe von gewöhnlichem Biergebrau und von Weinhefe, welche er Ferment noir nennt. Die Kugeln der letzteren sind völlig rund, $\frac{1}{250}$ bis $\frac{1}{228}$ Millimeter-Linien im Durchmesser. Sie zeigen unter einem Mikroskope einen sehr gut ausgedrückten schwarzen Ring, wodurch das Ganze eine gleichmässige

*) Liebig's Anwendung d. Chemie auf Agricultur u.s.w. 5. Aufl. S. 469.

**) Journ. de Pharm. et de Chemie. VI, 26.

schwarzgraue Farbe hat. Sie bringen, gleichwie die Unterhefe, eine langsame aber Monate lang fortdauernde Gährung hervor, wobei sie nichts von ihrer Gährung erregenden Kraft verlieren, die sie auszuüben fortfahren können, wenn die Flüssigkeit schon mehr als 17 Proc. Alkohol enthält. Die von ihm untersuchte Hefe rührte von einem sogenannten weissen Weine her. Die Zusammensetzung der Hefearten gibt er in allgemeinen Ausdrücken auf folgende Weise an: 1) ein proteinartiger Körper, welcher sowohl Schwefel als auch Phosphor enthält; 2) eine in Alkohol lösliche, stickstoffhaltige Substanz (wir haben gesehen, dass diesem durch Mulder's Versuche widersprochen wird); 3) ein festes Fett; 4) ein flüssiges, phosphorhaltiges Fett; 5) Milchsäure, milchsaure Kalkerde und milchsaures Natron; 6) sauren phosphorsauren Kalk und saures phosphorsaures Natron. Der proteinartige Körper enthält 2 Proc. Sauerstoff mehr als Fibrin und Albumin. Concentrirte Salzsäure löst daraus das Protein auf und färbt sich dadurch schön violett. Eine verdünnte Salzsäure löst daraus nichts auf, wenn nicht die Hefe vorher auf einer Porphyrplatte ganz fein gerieben worden ist, wo dann die Säure etwas davon auflöst. Daraus schliesst Bouchardat seinerseits, was die Vorhergehenden bewiesen haben, dass nämlich die Hefekügelchen aus Protein bestehen, welches in eine Hülle eingeschlossen ist, auf welche die Säure nicht wirkt.

Bouchardat hat versucht, den Zucker mit zerrührtem Gehirn von einem ausgewachsenen und von einem neu geborenen Thiere in Gährung zu setzen. Das erstere brachte den Zucker in Gäh-



rung, das letztere nicht. Dies erklärt er so, dass die Kugelform für die Erregung der Gährung erforderlich sei, und dass sich die Kugeln des ausgewachsenen Gehirns erhalten, während die des neugeborenen durch Endosmose zersprengt werden.

Um die Nothwendigkeit der Kugelform oder doch wenigstens des soliden Zustandes für die Erregung der Gährung zu beweisen, vermischte er 1 Th. Zucker in 4 Th. Wasser, welches 0,001 Salzsäure enthielt, mit Eiweiss, und liess die filtrirte Flüssigkeit ein Paar Monate lang in einer Temperatur von + 15° bis + 23° stehen; sie ging dabei nicht in Gährung über. Dann setzte er eine kleine Portion Gerbsäure hinzu, wodurch ein reichlicher Niederschlag entstand, welcher bei + 25° in 48 Stunden eine lebhafte Gährung bewirkte. Der Niederschlag hatte sich zu Hefekugeln von $\frac{1}{400}$ Mill. Linien im Durchmesser umgebildet.

Als er eine Zuckerlösung mit einer gewogenen Quantität Hefe vermischte und eine filtrirte Lösung von Albumin oder Pflanzenleim in Wasser, welches 0,001 Salzsäure enthielt, hinzusetzte, und nach beendigter Gährung die übrig gebliebene Hefe wog, fand er ihr Gewicht noch eben so gross wie vorher; daraus schliesst er, dass der zugesetzte Proteinkörper nicht zur Hervorbringung neuer Hefekugeln beigetragen habe.

Gährungsversuche durch andere Körper als Hefe.

Brendecke *) hat Versuche ausgeführt, um die Gährung des Traubenzuckers durch andere Körper zu erregen, als solche welche Aehnlichkeit mit Hefe haben. Er zerschnitt Roggenstroh, zog

*) Archiv. d. Pharm. XL, 10.

es mit Kalilauge aus, darauf mit Wasser, und digerirte es dann mit einer Auflösung von weinsauren Ammoniak. Dieses wurde nun sein Gährungsmittel, welches er in eine Lösung von frischbereitetem Traubenzucker in ungefähr 10 Th. Wasser brachte. Diesen Traubenzucker hatte er nach seiner Bildung nicht krystallisiren lassen. Das Ganze wurde in bis ¾ angefüllten Flaschen einer Temperatur von + 25° bis 26° ausgesetzt. Nach einigen Tagen war die Gährung in vollem Gange, und als die Flüssigkeit nach 10 Tagen destillirt wurde, so gab sie Alkohol. Ohne das Ammoniaksalz erregte das Stroh nicht die Gährung.

Darauf vertauschte er das Roggenstroh gegen andere poröse Körper, aber wie es scheinen will mit Beibehaltung von ein wenig weinsaurem Ammoniak in der Flüssigkeit, über dessen Unvermögen, die Gährung ohne Gegenwart von einem solchen porösen Körper zu erregen, er sich durch vorhergehende Versuche überzeugt hatte.

Die porösen Körper, welche er anwandte, waren folgende: ausgelaugtes und zerriebenes Druckpapier; ausgelaugte und fein geriebene Tannenkohle; Beinschwarz, aus dem die Knochenerde durch Salzsäure ausgezogen, und welche dann mit Pottasche geglüht und nun mit Wasser ausgelaugt worden war; Asbest; reine Kartoffelstärke; fein geriebenes unechtes Blattsilber (ausgewalztes Zinn); echtes Blattgold; gewaschene Schwefelblumen. Mit allen diesen Körpern kam die Gährung nach 2 bis 5 Tagen bei + 25° oder in einer dieser Temperatur nahe kommenden Wärme in vollen Gang, so dass Alkohol aus der Flüssigkeit abdestillirt werden konnte. Aber während der Gährung musste



Daraus ergibt es sich also, dass die Protein-Verbindung 0,7 und das Amylon 0,3 vom Gewicht der Hefe ausmacht.

Dieses Verhältniss ist jedoch nicht unveränderlich. Mulder analysirte mehrere Proben von Hefe, erhalten von verschiedenen Bereitungen, wobei er solche Abweichungen in der Zusammensetzung erhielt, dass das Resultat davon war, dass der Proteingehalt darin von 0,55 bis 0,7 variirt.

Durch Kochen mit *Alkohol* wird die Hefe in ihrer Zusammensetzung auf keine andere Weise verändert, als dass er eine sehr geringe Quantität von Fett daraus auszieht, fast nur eine Spur, aber durchaus keinen Pflanzenleim.

Salzsäure löst das Protein daraus auf, aber sie wirkt in der Wärme zerstörend darauf ein, indem sie damit Ammoniak, Ulminsäure und Huminsäure hervorbringt, während durch Huminsäure braun gefärbtes Amylon zurückbleibt, was sich leicht in Kalilauge auflöst.

Essigsäure löst einen guten Theil von dem Protein auf, welches daraus durch kohlensaures Ammoniak niedergeschlagen werden kann, frei von Asche und von unorganischen Bestandtheilen. Wohl ausgewaschen und getrocknet bei + 130° gab es bei der Analyse:

Kohlenstoff	54,35
Wasserstoff	7,04
Stickstoff	16,03
Schwefel	0,25
Sauerstoff	22,33.

Phosphor war nicht darin enthalten. Nach Mulder's Berechnung entspricht dies der Formel $= 15(C^{40}H^{62}N^{10}O^{12}) + S$, was derselbe Schwe-

gewebe von Isländischem Moose oder von Sphaerococcus crispus. Es war nun unlöslich in siedendem Wasser, löslich in kalter und starker Kalilauge, gab kein Xyloidin mit Salpetersäure, und wurde durch Kochen mit verdünnten Säuren in Ulminsäure und Huminsäure verwandelt. Es enthielt $\frac{1}{8}$ Proc. Asche. Selbst nach Behandlung der Hefe mit Chlor blieb derselbe Körper zurück. Getrocknet bei + 140° gab es, nach Abrechnung der Asche (C = 75,12):

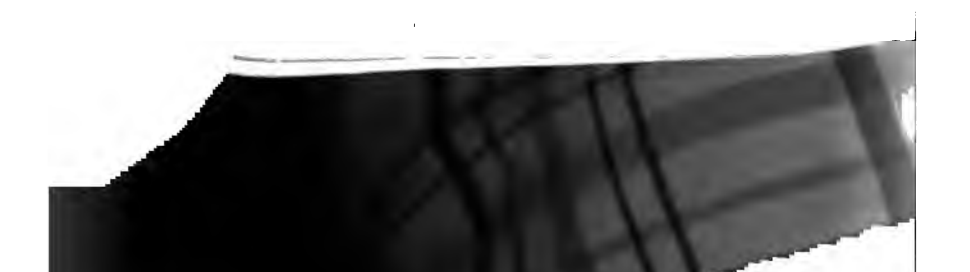
	Gefunden.			At.	Ber.
	Weniger rein.	Rein.	Mit Chlor bereitet		
Kohlenstoff	44,65	—*)	44,54	12	44,49
Wasserstoff	6,39	6,11	6,41	20	6,16
Sauerstoff	48,97	—	40,05	10	49,35

Es hat also völlig sowohl die Eigenschaften als auch die Zusammensetzung des Amylons.

Die ganze Hefe gab nach dem Trocknen bei + 130° eine schmelzbare Asche, welche 10,29 Proc. betrug. Im Uebrigen gab sie, bei derselben Temperatur getrocknet und nach Abrechnung der Asche, folgende Zusammensetzung, berechnet nach dem alten Atomgewicht des Kohlenstoffs = 76,438:

	Gefunden		Berechnet nach 70,0 Protein u. 30,0 Amylon.
Kohlenstoff	51,91	51,74	52,25
Wasserstoff	7,17	7,14	6,66
Stickstoff	11,08	11,08	11,20
Sauerstoff	29,84	30,04	29,89

*) In der Angabe der bei der Verbrennung erhaltenen Kohlensäure findet sich ein Druckfehler, welcher zu einem anderen Kohlenstoffgehalte führen würde, als welcher für die gefundene Zahl in der Abhandlung berechnet worden ist.



Daraus ergibt es sich also, dass die Protein-Verbindung 0,7 und das Amylon 0,3 vom Gewicht der Hefe ausmacht.

Dieses Verhältniss ist jedoch nicht unveränderlich. Mulder analysirte mehrere Proben von Hefe, erhalten von verschiedenen Bereitungen, wobei er solche Abweichungen in der Zusammensetzung erhielt, dass das Resultat davon war, dass der Proteingehalt darin von 0,55 bis 0,7 variirt.

Durch Kochen mit *Alkohol* wird die Hefe in ihrer Zusammensetzung auf keine andere Weise verändert, als dass er eine sehr geringe Quantität von Fett daraus auszieht, fast nur eine Spur, aber durchaus keinen Pflanzenleim.

Salzsäure löst das Protein daraus auf, aber sie wirkt in der Wärme zerstörend darauf ein, indem sie damit Ammoniak, Ulminsäure und Huminsäure hervorbringt, während durch Huminsäure braun gefärbtes Amylon zurückbleibt, was sich leicht in Kalilauge auflöst.

Essigsäure löst einen guten Theil von dem Protein auf, welches daraus durch kohlensaures Ammoniak niedergeschlagen werden kann, frei von Asche und von unorganischen Bestandtheilen. Wohl ausgewaschen und getrocknet bei + 130° gab es bei der Analyse:

Kohlenstoff	54,35
Wasserstoff	7,04
Stickstoff	16,03
Schwefel	0,25
Sauerstoff	22,33.

Phosphor war nicht darin enthalten. Nach Mulder's Berechnung entspricht dies der Formel $= 15(C^{40}H^{62}N^{10}O^{12}) + S$, was derselbe Schwe-



	Rothe	Weine	Weisse	Weine
Zweifach weinsaures Kali	0,3332	0,9864	0,4586	0,7604
Weinsaure Kalkerde	0,0362	0,1204	0,0325	—
Weinsaure Thonerde	0,1310	0,3578	0,1334	0,2042
Weinsaures Eisenoxyd	0,0512	0,1472	0,0321	0,0985
Chlornatrium	—	0,2715	—	0,0416
Chlorkalium	—	0,0530	—	0,0394
Schwefelsaures Kali	0,0565	0.1310	0,0530	0,1234
Phosphorsaure Thonerde	0,0024	0,0235	0,0042	0,0442.

Colin *) hat gezeigt, dass bei einem grossen Theil der Weine noch ein Salz hinzugefügt werden muss, nämlich phosphorsaure Kalkerde, welche bei den vorhergehenden Analysen gewiss der weinsauren Kalkerde eingemengt gewesen ist.

Aethyl-Verbindungen. Aethyljodür.

E. Kopp **) hat folgende einfache Vorschrift zur Bereitung von Aethyljodür angegeben: Man löst Jod in Alkohol von 0,85 specif. Gewicht auf, legt Phosphor hinein und hält die Flüssigkeit kalt. Sobald sie farblos geworden ist, wird der Phosphor herausgezogen, mehr Jod hinzugesetzt, der Phosphor wieder hineingelegt und darin liegen gelassen, bis die Farbe wieder verschwunden ist. In dieser Art wird zu operiren fortgefahren, bis man so viel Aether hat, als man zu bereiten beabsichtigt. Die Flüssigkeit wird dann destillirt und aus dem Destillat das Aethyljodür durch Wasser abgeschieden. Diese Operation geschieht leicht; man hat nur darauf zu achten, dass sich die Masse nicht erhitzt. Kopp gibt an, dass man auf diese Weise alles angewandte Jod mit Aethyl verbunden bekomme. In

*) Journ. de Pharm. et de Ch. V, 354.

**) Journ. f. pract. Chem. XXXIII, 182.



dem abdestillirtem Rückstande, welcher Phosphorsäure, zweifach-phosphorsaures Aethyloxyd und ein wenig Jodwasserstoffsäure enthält, befindet sich ein rothes Pulver, welches Kopp als Phosphor in seiner rothen Modification betrachtet, weil er fand, dass es bei der trocknen Destillation, ausser ein wenig Phosphorwasserstoff, welcher mit dem Phosphor überging, einen Rückstand von Phosphorsäure gab, welcher jedoch nicht 7 Proc. überstieg, der aber doch ausweist, dass er wenigstens mit $\frac{1}{8}$ Phosphoroxyd gemengt gewesen ist.

Marchand *) bereitet das Aethyljodür auf zweierlei Weise: 1. Man bringt in eine Quartierflasche 200 bis 300 Gran wasserfreien Alkohol und 50 Gran Jod, welches nicht einmal darin aufgelöst zu sein braucht. Dann hängt man ein an einem Platindraht befestigtes Stück Phosphor hinein, indem man das andere Ende des Drahts in dem Korke angebracht hat, mit der Vorsicht, dass der Phosphor in die Lösung reicht, ohne von dem unaufgelösten Jod berührt zu werden, indem sich sonst die Masse erhitzen und ein rothbraunes Phosphorjodür gebildet werden würde. Der Kork wird luftdicht eingesetzt. Während sich dann allmälig der Phosphor auflöst, werden Jodete gebildet. Wenn die Flüssigkeit farblos geworden ist, wird der Phosphor herausgezogen, neues Jod zugesetzt und Phosphor mit dem Kork wieder hineingesenkt. Man sieht, es ist dieses Kopp's Methode, etwas bequemer eingerichtet. Dadurch, dass man das Liquidum mit dem Jod von Zeit zu Zeit vorsichtig umschüttelt, wird

*) Journ. f. pract. Pharm. XXXIII, 186.

Bei allen diesen Versuchen entsprach das Resultat einem Gemenge von Octoxyprotein $= C^{40}H^{62}N^{10}O^{20}$ mit Dextrin und wenig Wasser, worin er zuletzt die Einmischung der letzteren so niedrig stellte, dass sie auf 1 Atom von dem ersteren nicht mehr als $\frac{1}{8}$ At. Dextrin und nicht völlig 2 At. Wasser ausmachten, und stets entsprach der Sauerstoffgehalt, nach Abzug der letzteren, der Formel $= C^{40}H^{62}N^{10}O^{12} + 8O$, und in Folge davon betrachtet er die Bildung von diesem Octoxyprotein als positiv dargelegt.

Den allmälig stattfindenden Uebergang von 15 $(C^{40}H^{62}N^{10}O^{12}) + S$ in $15\,C^{40}H^{62}N^{10}O^{20}$, durch den Einfluss der Luft und durch Oxydation des Schwefels, betrachtet er als eine gleichzeitige Bedingung für die Verwandlung des Zuckers in Kohlensäure und in Alkohol, wobei das Octoxyprotein selbst allmälig in Ammoniak, Essigsäure, Kohlensäure und Wasser verwandelt wird. Wie gross der Zuschuss von Sauerstoff aus der Luft dabei erforderlich ist, und ob während des Fortgangs der Gährung die Hinzukunft von Sauerstoff nothwendig ist, welche wie wir zu glauben wissen nicht aufhört, wenn die Luft von der gährenden Flüssigkeit abgehalten wird, wird natürlicherweise der Prüfstein, auf welchem diese theoretische Ansicht durch Versuche erprobt werden muss, denn klar ist es, dass, wenn auch eine solche Verbindung, wie hier gefunden worden ist, durch Kochen mit Wasser beim ungehinderten Zutritt der Luft entsteht, daraus nicht nothwendig folgt, dass es gerade diese ist, welche sich bei der Gährung bildet, bei welcher ganz andere Umsetzungen stattfinden können. Die Bildung von Octoxyprotein

beim Kochen mit Wasser steht mit dem Gährungsprocesse in keinem anderen Zusammenhange, als dass ein süsser Pflanzensaft nicht eher gährt und Hefe daraus niederfällt, als bis Sauerstoff aus der Luft hinzugekommen ist. Aber bis jetzt haben noch keine Versuche dargelegt, dass die Luft einen fortdauernden Zutritt zu der gährenden Flüssigkeit haben muss, wenn die Gährung darin fortschreiten soll. Dagegen scheinen die im Uebrigen wenig genauen Erfahrungen im Grossen anzudeuten, dass die Gährung um so besser geschieht, je mehr der Zutritt der Luft zu einer in Gährung gerathenen Flüssigkeit verhindert wird. Es bleibt also noch übrig, diese wenn auch nur scheinbaren Widersprüche zwischen Erfahrung und theoretischer Ansicht zu erforschen und zu erklären.

Starke *Salpetersäure* gab, wenn sie mit der Hefe eine Woche lang in Berührung gelassen wurde, während dessen eine gewisse Menge von Luftblasen und den Geruch nach Ameisensäure. Die Flüssigkeit wurde gelb und die Hefe ebenfalls. Die Säure wurde dann abgegossen und das Ungelöste mit Wasser abgewaschen. Der Rückstand wurde mit Ammoniak behandelt, welches viel davon auflöste, und aus dieser Lösung schied Salpetersäure wasserhaltige Xanthoproteinsäure ab $= \dot{H} + C^{34}H^{48}N^{8}O^{12}$, deren Natur ausserdem durch eine Verbrennungs-Analyse genauer bestimmt wurde. Das von dem Ammoniak Ungelöste war gelb und konnte mit Alkohol nicht von seiner Farbe befreit werden. Die Eigenschaften und Zusammensetzung stimmten mit einem Amylon überein, welches durch einen sehr geringen Hinterhalt von Xanthoproteinsäure gefärbt war.

unter 0° mit 1 Th. Alkohol von 0,83 so vorsichtig vermischt, dass sich die Temperatur bei 0° erhält, und das Gemisch 10 bis 12 Stunden lang in dieser Temperatur erhält, dann eiskaltes Wasser hinzumischt, die Flüssigkeit mit kohlensaurem Kalk sättigt, filtrirt und im luftleeren Raume verdunstet, man eine weinschwefelsaure Kalkerde erhält, welche in mehreren Verhältnissen von der gewöhnlichen abweicht, wiewohl sie deren Zusammensetzung hat, und in welche sie sich verwandelt, wenn man sie in ihrer Lösung gelinde erhitzt. Durch Zersetzung mit kohlensaurem Alkali in einer Temperatur wenig über 0° erhält man die Verbindungen mit Alkali. Das *Kalisalz* schiesst in Tafeln an, welche 1 At. Krystallwasser enthalten; es bildet während der Verdunstung dendritische Verzweigungen an den Rändern und ist schwerlöslich in kaltem Spiritus. Das *Natronsalz* krystallisirt leicht in Prismen, welche zuweilen zolllang werden, aber so leicht löslich sind, dass die ganze Masse ein Haufwerk von Prismen wird. Das Salz hat eine so grosse Neigung, in die gewöhnliche Modification überzugehen, dass es am besten ist, dasselbe in einer spiritushaltigen Flüssigkeit zu bereiten und es daraus anschiessen zu lassen. Es enthält 3 At. Krystallwasser. Die *Salze* von *Blei* und *Baryt* werden durch directe Sättigung der Säure mit der kohlensauren Base dargestellt. Das Barytsalz schiesst in 4seitigen Tafeln mit abgestumpften Ecken an und enthält 2 At. Krystallwasser. Das Bleioxydsalz krystallisirt erst aus einer syrupdicken Lösung und enthält ebenfalls 2 Atome Krystallwasser. In trockner Gestalt sind alle diese Salze beständiger,



als die gewöhnlichen weinschwefelsauren, und viel leichter löslich als diese, aber in aufgelöster Form gehen sie durch gelinde Erwärmung in diese über. Svanberg hielt sie anfänglich für alkoholschwefelsaure Salze; aber nachher fand er, dass sie nichts anderes sind, als eine neue isomerische Modification von schwefelsauren Aethyloxyd-Doppelsalzen.

Formyloxyd-schwefelsaures Aethyloxyd.

Bei Abhandlung der Formyloxyd-Schwefelsäure, S. 425, habe ich bereits das von Melsens entdeckte zweifach-formyloxydschwefelsaure Aethyloxyd und dessen Doppelsalz mit Silberoxyd angeführt.

Salpetrigsaures Aethyloxyd.

Scholvin*) hat gezeigt, dass wenn bei der Bereitung des salpetrigsauren Aethyloxyds nach Liebig's Methode (Jahresb. 1841, S. 469) durch Einleiten von gasförmiger salpetriger Säure in abgekühlten Alkohol, zur Entwickelung der salpetrigen Säure, anstatt Stärke, Rohrzucker angewandt wird, in den meisten Fällen der Aether blausäurehaltig erhalten wird. Aber dies findet nur dadurch statt, dass die feinen Tropfen, welche aus dem Salpetersäure-Gemisch aufsprützen, dem Gase folgen, oder dass ein wenig Alkohol in die Salpetersäure zurückgezogen wird. Dagegen findet dies nicht statt, wenn man, anstatt des Rohrzuckers, Stärke, Traubenzucker oder Milchzucker anwendet.

Zweifach-borsaures Aethyloxyd.

Ebelmen**) hat eine Verbindung von Aethyloxyd mit Borsäure entdeckt. Er bereitet sie auf folgende Weise: Man vermischt in einer Retorte,

*) Archiv der Pharm. XXXIX, 36.

**) Journ. de Pharm. et de Ch. VI, 120.

…e mit einem Thermometer versehen worden ist, eingeriebene, wasserfreie Borsäure mit gleichviel wasserfreiem Alkohol. Das Gemisch erhitzt sich sehr stark. Dann wird der Alkohol abdestillirt, bis das Thermometer in der Retorte + 110° zeigt, und die Masse erkalten gelassen. Man behandelt sie nun mit wasserfreiem Aether, welcher den Borsäure-Aether auflöst, mit Zurücklassung von wasserhaltiger Borsäure. Die Aetherlösung wird destillirt, und wenn die Masse in der Retorte eine Temperatur von + 200° erreicht hat, wird die Destillation unterbrochen. Die Retorte enthält dann geschmolzenen Borsäure-Aether, welcher zähflüssig ist und raucht, wenn er in feuchte [illegible] kommt. Nach dem Erkalten ist er starr, farblos, wie Glas, geworden, aber nicht [illegible] dass er nicht Eindrücke annimmt. Zwischen [illegible] + 50° lässt er sich in Fäden ziehen. [illegible] einen schwachen Aethergeruch und ei[illegible] den Geschmack. Bei der trocknen [illegible] wird er in einer Temperatur von + 300° [illegible] nes Elaylgas und in zurückbleiben[illegible] Das Elaylgas brennt mit grüner [illegible] hält ein wenig Borsäure-Ae[illegible] [illegible] edunstet ist, und von dem es [illegible] man es über Wasser [illegible] [illegible] cke von dem klaren, glas[illegible] [illegible] er Luft liegen, so werden [illegible] übe, aber es geht lange [illegible] Veränderung tiefer ein[illegible] [illegible] setzt er sich unter Borsäure [illegible] wasserhaltige Borsäure Ent[illegible] nach allen Verhält[illegible] [illegible] und werden diese

Lösungen destillirt, so geht ein Theil von dem Borsäure-Aether mit dem Destillate über, so dass dieses mit grüner Flamme verbrennt. Daher muss man niemals bei Analysen borsäure-haltiger Stoffe eine Lösung in starkem Alkohol verdunsten, sondern dieselben stark mit Wasser verdünnen, weil der Alkohol sonst während seiner Verdunstung eine nicht so unbedeutende Quantität von Borsäure in Gestalt von Aether wegführt. Die Lösung in Alkohol und Aether wird durch hinzugesetztes Wasser coagulirt. Nach der damit ausgeführten Analyse besteht diese Aetherart aus 1 At. Aethyloxyd und 2 At. Borsäure $= \dot{A}e\ddot{B}o^2$, oder $= C^4H^{10}O + 2\ddot{B}o$.

Ebelmen will daraus den Schluss ziehen, dass die Borsäure 6 At. Sauerstoff enthalte, was jedoch unrichtig ist, da wir nach einer entscheidenderen Methode, nämlich aus dem Verhälnisse, in welchem sich die Borsäure mit zweifach-weinsaurem Kali vereinigt, erfahren haben, dass das Atom dieser Säure $= \ddot{B}o$ ist.

Diese Aetherart ist also von ähnlicher Beschaffenheit, wie Weinschwefelsäure und Weinphosphorsäure, von denen sie sich dadurch unterscheidet, dass das zweite Atom Borsäure darin wasserfrei ist. Vermuthlich wird es in Zukunft glücken, die Verbindung mit Wasser so wie Doppelsalze von borsaurem Aethyloxyd und anderen Basen darzustellen, wenn dieses auf angemessene Weise versucht wird.

Kieselsaures Aethyloxyd.

Ebelmen *) ist es ebenfalls geglückt, Verbindungen von Kieselsäure mit Aethyloxyd her-

*) Comptes rend. 2 Sem. 1844. p. 398.

vorzubringen. Wird flüssiges Kieselsuperchlorid in einer Retorte mit wasserfreiem Alkohol in kleinen Portionen nach einander vermischt, so entsteht eine heftige Entwickelung von Salzsäuregas, begleitet von einer Temperatur-Erniedrigung; die Gas-Entwickelung hört auf, wenn das Volum des zugesetzten Alkohols unbedeutend das des Superchlorids übersteigt, und dann bemerkt man eine Erhöhung der Temperatur. Wird die Masse nun destillirt, so geräth sie zwischen + 160° und 170° ins Sieden. Der grössere Theil destillirt bei dieser Temperatur ab und wird besonders abgenommen, wenn man sieht, dass sich der Siedepunkt zu erhöhen anfängt. Die Destillation wird dann weiter fortgesetzt, wobei der Siedepunkt bis zu + 300° und darüber steigt. Zuletzt bleibt ein wenig Kieselsäure zurück. Beide Destillate enthalten eine besondere Aetherart.

Das zuerst Uebergegangene wird rectificirt, bis es einen constanten Siedepunkt zwischen + 162° und 163° erhalten hat. Was während dieses Siedepunktes übergeht, ist ein farbloser Aether von durchdringendem Geruch und pfefferartigem Geschmack. Specif. Gewicht = 0,932. Er ist völlig neutral auf Lackmuspapier und unlöslich in Wasser, welches sehr langsam zersetzend darauf einwirkt und Kieselsäure abscheidet. Mit Alkohol und Aether lässt er sich nach allen Verhältnissen vermischen. Wie sich diese Lösungen gegen Wasser verhalten, ist nicht angegeben worden. Wird diese Lösung in Alkohol mit Kalihydrat vermischt, so bildet sich kieselsaures Kali. Werden einige Tropfen von dem Aether in einen glühenden Platinlöffel getropft, so entzünden sie



sich und verbrennen mit weisser Flamme, welche Kieselsäure im höchsten Grade der Vertheilung absetzt. Er besteht aus $\dot{A}e^3\dddot{S}i$, oder $3C^4H^{10}O + \dddot{S}i$.

Die andere Hälfte des Destillats, welche überging, nachdem der Siedepunkt + 170° überstiegen war, ist ein Gemenge von dem vorhergehenden Aether mit einem weniger flüchtigen. Wird davon das, was zuletzt übergeht, nachdem der Siedepunkt + 300° erreicht hat, besonders aufgefangen, so erhält man diese zweite Aetherart, welche von der vorhergehenden verschieden ist, wenig Geruch besitzt, einen bitteren Geschmack und = 1,035 specif. Gewicht hat. Im Uebrigen verhält sich dieser Aether gegen Wasser, Alkohol, Aether und Alkali, wie der vorhergehende. Er besteht aus $\dot{A}e^3\dddot{S}i^2$, oder $3C^4H^{10}O + 2\dddot{S}i$.

Ebelmen zieht aus der Zusammensetzung dieser Aetherart den Schluss, dass die Kieselsäure entweder = $\dot{S}i$ oder $\ddot{S}i$ sein müsse. Das Verhalten hätte Veranlassung zu Bedenklichkeiten geben können, wenn sich nur eine einzige Verbindungsstufe hätte hervorbringen lassen. Aber da zwei entstehen und eine derselben eine basische sein muss (denn dass die Zusammensetzung der Kieselsäure nicht mit $\dot{S}i$ ausgedrückt werden kann, ist aus ihren Verbindungsgraden mit Basen ohne den geringsten Zweifel übrig zu lassen entschieden) so geht daraus hervor, dass eine basische kieselsäure Aethyloxyd-Verbindung existiren muss, und existirt eine, so können auch zwei existiren, und die neutrale kann noch nicht dargestellt worden sein, die sich aber vielleicht in Zukunft wird dar-

stellen lassen, gleichwie es wahrscheinlich ist, dass selbst $\dot{A}e\ddot{S}i^2$ und Doppelsalze davon existiren können. In Rücksicht auf die Zusammensetzung ist darin also nichts Beweisendes enthalten. Ueberlegen wir ferner die Bildung dieser Aetherart, so können aus 1 At. $SiCl^3$ und 3 At. $C^4H^{12}O^2$ nur 1 At. $\dot{A}e^3\ddot{S}i$ und 3 Aequivalente Chlorwasserstoffsäure entstehen; weil sich aus Mangel an Sauerstoff nicht mehr Kieselsäure bilden kann, als dem einen Sauerstoffatom des Alkohols entspricht, während das zweite mit dem Oxyd verbunden bleibt, und nicht mehr Chlorwasserstoffsäure gebildet wird, als dem Wasserstoff-Aequivalent entspricht, welches das Radical des Aethyls weniger enthält als das des Alkohols. Aber es bleibt noch übrig zu untersuchen, ob nicht die basische Aethyloxyd-Verbindung, wenn man sie mit einem gewissen Ueberschuss an Kieselsuperchlorid behandelt, Aethylchlorür und eine an Kieselsäure reichere Verbindung gibt, was wahrscheinlich die Ursache für die Bildung des mit mehr Kieselsäure verbundenen Aethers bei den oben nach Ebelmen angeführten Versuchen war, oder ob nicht 1 At. von dem Superchlorid vorsichtig vermischt mit 1 Atomgewicht wasserfreien Alkohols, der vorher mit 2 At. Wasser versetzt worden ist, wirklich $\dot{A}e\ddot{S}i^3$ gibt, indem es klar ist, dass dieser Körper nicht entstehen kann, wenn nicht hinreichender Sauerstoff für die Kieselsäure und nicht ein anderer Körper in hinreichender Menge zugegen ist, der sich mit den beiden Chlor-Aequivalenten vereinigt, welche mehr vorhanden sind, als von dem Wasserstoff-Aequivalent des Wasserstoffs aufgenommen werden kann.

Essigsaures Aethyloxyd mit Chlor.

Leblanc*) hat Chlorgas durch acetylsaures Aethyloxyd geleitet, die Producte fractionirt, dieselben analysirt und sie auf bestimmten Stadien der Substitution gefunden. In dem zuerst untersuchten Product waren von 16 At. Wasserstoff 4 gegen 4 At Chlor ausgewechselt, in dem zweiten waren 8 und in dem dritten 10 At. Wasserstoff auf ähnliche Weise ausgewechselt worden. Aber da diese Fractionirung eigentlich nur auf Gerathewohl geschah, und die Producte fortwährend flüssig waren, so lag darin kein Umstand, welcher auf etwas anderes deuten konnte, als auf Gemenge, bis nach vollendeter Einwirkung zuletzt Malaguti's Aether acétique perchloruré, oder das Acethyl-Aci-Bichlorid zurückblieb, dessen weitere Veränderung durch Chlor unter dem gleichzeitigen Einflusse von Wärme und Sonnenschein der eigentliche Zweck seiner Untersuchung war. Er setzte diesen Körper dem Einflusse von wasserfreiem Chlorgas im directen Sonnenlichte im Sommer aus, bis keine Spur von Wasserstoff darin zurückgeblieben war, worauf völlig 6 Tage hingingen. Bei dieser Operation war das Liquidum in einer Retorte enthalten, die in ein Chlorcalciumbad gestellt war, welches siedend oder in einer der Siedhitze nahen Temperatur enthalten wurde. Dabei wurde viel Kohlensuperchlorid gebildet und sublimirt, aber dessen ungeachtet wurde die Einwirkung des Chlors fortgesetzt, bis eine kleine Probe davon beim Verbrennen mit Kupferoxyd kein Wasser oder doch zu vernachlässigende Spuren davon gab, wo dann die Ope-

*) Ann. de Chem. et de Phys. X, 200.

ration unterbrochen wurde, indem bei noch län-
gerer Fortsetzung derselben das Ganze allmälig
in Kohlensuperchlorür verwandelt wurde.

Man lässt dann einen Strom von Kohlensäure-
gas durch die neue Verbindung streichen, so lange
dasselbe noch Chlor oder Salzsäuregas daraus weg-
führt. Wird dann Wasser hinzugesetzt, so schei-
det sich ein ölähnliches Liquidum daraus ab, wel-
ches die Verbindung ausmacht, welche ganz rasch
durch Waschen von rückständiger Salzsäure und
von einer Portion Chloroxalsäure, welche sich ge-
bildet hat, befreit wird. Darauf wird sie einige
Augenblicke bei $+100^\circ$ erhalten, um daraus ein
wenig Wasser zu entfernen, durch welches sie
rübe ist. Nachdem sie dann klar geworden ist,
'st man sie im luftleeren Raume stehen, in wel-
n man ausser Schwefelsäure auch einige Stücke
ydrat gestellt hat.

Verbindung enthält dann noch Kohlenses-
ür aufgelöst, von dem sie dadurch be-
, dass man sie in einer Retorte mit Vor-
, bis der Siedepunkt auf $+200^\circ$ ge-
wobei das Sesquichlorür davon abde-
h mit einem Theil von der Verbin-
e Verbindung ist, wie wir weiter
rden, aus 1 At. Oxalsäure und
quichlorür zusammengesetzt =
ir.

es, ölartiges Liquidum, wel-
rpunkte nicht erstarrt und
chlorähnlichen Geruch
Geschmack hat. Bei +
t = 1,79. Sie siedet
wierig sie zu destilli-

ren, ohne dass sich nicht wenigstens etwas davon zersetzt. Sie ist unlöslich in Wasser, wird aber allmälig dadurch zersetzt; selbst wirkt die Feuchtigkeit der Luft zersetzend darauf ein, indem Chloroxalsäure und Salzsäure gebildet werden. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie weder aufgelöst noch verändert.

Lässt man sie einige Wochen lang in einer offenen Schale unter einer Glasglocke stehen, unter welcher ein Luftwechsel stattfinden kann, und unter welche man zur Absorption von ausgewechselter Salzsäure ein wenig Kalkhydrat gestellt hat, so schiesst daraus die Chloroxalsäure zuerst in einzelnen Krystallen an, und darauf verwandelt sich die ganze Masse in ein Haufwerk von diesen Krystallen. Sie kann nämlich als eine Verbindung von 1 At. Chloroxalsäure und 1 At. Kohlensesquichlorür angesehen werden, welche auf Kosten von Wasser, wie wir bereits S. 93 gesehen haben, die Hälfte ihres Chlors gegen Sauerstoff auswechselt, und dadurch also ebenfalls, unter Entwickelung von Salzsäure in Chloroxalsäure verwandelt wird.

Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus (C = 76,43):

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	13,48	6	13,4
Chlor	77,57	12	77,7
Sauerstoff	8,92	3	8,9

$= \ddot{C} + 2CCl^3$.

Auf den Grund dieser Zusammensetzung wird diese Verbindung auch viel leichter, als auf die angeführte Weise erhalten, wenn man chloroxalsaures Aethyloxyd mit Chlor behandelt.

Ich muss jedoch hinzufügen, dass Leblanc, welcher diese Untersuchung unter Dumas's Leitung ausgeführt hat und, wie es scheinen will, schon vor mehreren Jahren, die Zusammensetzung nicht von diesem Gesichtspunkte aus betrachtet, sondern als ein acetylsaures Aethyloxyd, worin das Chlor den Wasserstoff ersetzt, so wohl in der Säure als auch in dem Aethyloxyd $= C^4Cl^{10}O + C^4Cl^6O^3$. Aber er wirft am Schlusse ganz anspruchlos die Frage auf, ob es nicht vielleicht besser wäre, diesen Körper vielmehr als eine Verbindung der ersten Ordnung zu betrachten, direct zusammengesetzt aus $C^8Cl^{16}O^4$.

Bei der Bereitung des Oxal-Aci-Bichlorürs bekam er einmal einen krystallisirten Körper, welcher sich aus der noch nicht völlig vollendeten Chlorverbindung absetzte, und welchen er sorgfältig mit Aether abschied, worin er leichter löslich war als das Uebrige, und woraus er ihn dann wieder angeschossen erhielt. Die Krystalle waren unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol von 0,84, leichtlöslich in Aether, schmelzbar unter + 100°, nicht flüchtig. Die Analyse stimmte mit der empirischen Formel $= C^8H^2Cl^{14}O^4$ überein. Diesen Körper konnte er bei anderen Versuchen nicht wieder erhalten. Er scheint eine Verbindung von 1 At. Acetyl-Aci-Bichlorid mit mehreren Atomen Oxal-Aci-Bichlorür gewesen zu sein.

Chloroxalsaures Aethyloxyd.

Leblanc brachte ferner chloroxalsaures Aethyloxyd *) hervor. Er löste die krystallisirte Säure

*) Dieses darf nicht mit Malaguti's Ether chloroxalique (Jahresb. 1842, S. 398) verwechselt werden, indem dieser ein fester Körper von ganz anderer Zusammensetzungsart ist.



in Alkohol, setzte ein wenig concentrirte Schwefelsäure hinzu und destillirte. Aus dem Destillate wurde der Aether durch Wasser abgeschieden. 20 Grammen Säure gaben 14 bis 15 Grm. Aether, nachdem er mit Chlorcalcium getrocknet worden war. Er ist flüssig, siedet bei + 164°, hat in Gasform ein specif. Gewicht = 6,63, nach der Rechnung = 6,613. Er wurde analysirt und die Zusammensetzung stimmte in jeder Beziehung mit $\dot{A}e\ddot{C} + CCl^3$ überein.

Als dieser Aether bei + 110° im Sonnenschein einem Strom von Chlor, zuletzt bei + 100°, aber nicht im directen Sonnenlichte, ausgesetzt wurde, gab er eine flüssige Verbindung, welche 1,692 specif. Gewicht hatte, sich nicht in Wasser löste, und die Zusammensetzung der oben angeführten Krystalle = $C^8H^2Cl^{14}O^4$ hatte. Wurde sie der Einwirkung des Chlors im Sonnenschein ausgesetzt, so verwandelte sie sich sehr rasch in das oben beschriebene Oxal-Aci-Bichlorür.

Bernsteinsaures Aethyloxyd.

Fehling *) hat Untersuchungen über das bernsteinsaure Aethyloxyd angestellt. Er bereitet es auf die Weise, dass er die Bernsteinsäure mit 95procentigem Alkohol vermischt, die Lösung bis zum Sieden erhitzt und Salzsäuregas hineinleitet, bis eine herausgenommene Probe davon eine hinreichende Menge gebildeten Aethers ausweist, worauf der Aether daraus durch Wasser abgeschieden wird. Er räth von der Rectification des Aethers über Bleioxyd aus einem Grund ab, der weiter unten angeführt werden soll. Er erwärmt ihn im Wasserbade, um Aethylchlorür daraus zu entfer-

*) Ann. der Chem. u. Pharm. XLIX, 186.

nen, schüttelt ihn dann zuerst mit einer Lösung von kohlensaurem Natron in Wasser, darauf 6 bis 8 Mal mit reinem Wasser, trocknet ihn mit Chlorcalcium und rectificirt ihn nun. Seine Zusammensetzung wurde durch Analyse bestimmt und vollkommen der Formel $C^4H^{10}O + C^4H^4O^3$ entsprechend gefunden. Das specif. Gew. desselben in Gasform fand er $= 6{,}30$; D'Arcet hatte es $= 6{,}22$ gefunden, und die Rechnung, mit der Annahme, dass sich die einfachen Atome zu 2 Vol. condensirt haben, gibt 6,013.

Das bernsteinsaure Aethyloxyd löst Bleioxyd bis zu 6—10 Proc. von seinem Gewicht zu einer klaren Flüssigkeit auf, aus der es nicht glückt die Bleiverbindung abzuscheiden. Wird diese Lösung dann in einer Retorte gekocht, so schlägt sich ein Bleioxydalz daraus nieder, während eine Flüssigkeit übergeht, welche Alkohol, Wasser und ein wenig darin abgedunsteten Aether enthält. Sie lässt sich in Wasser auflösen. Eine grosse Anzahl von Versuchen, diese im Anfange der Destillation übergehende Flüssigkeit zu analysiren, legte dar, dass sie ein Gemenge von Alkohol und Wasser mit dem Aether sein muss.

Nachdem die alkoholreichere Flüssigkeit zuerst übergegangen war, kam bei fortwährend steigendem Siedepunkte eine andere Flüssigkeit, welche den Aether in zunehmender Menge enthielt. Die Portion, welche etwas über $+ 200^0$ abdestillirte, während der Siedepunkt eine kurze Zeit sich gleich blieb, wurde analysirt und mit dem procentischen Gehalt der Bestandtheile einer Verbindung von 4 At. bernsteinsaurem Aethyloxyd und 5 Atomen Wasser übereinstimmend gefunden.



Wenn dieses Destillat über Chlorcalcium gestanden hatte und dann analysirt wurde, so besass es die Zusammensetzung des bernsteinsauren Aethyloxyds, und es war also in der That ein Gemenge von diesem Aether mit Wasser.

Hieraus folgt also, dass das Bleioxyd bei der Bildung des angeführten im Sieden abgeschiedenen Salzes, Alkohol und Wasser aus dem Bernsteinsäure-Aether entwickelt hatte. Wie dieses Bleisalz zusammengesetzt war, scheint nicht untersucht worden zu sein.

Wird wasserfreier Bernsteinsäure-Aether mit Kalium behandelt, so entwickelt sich Wasserstoffgas. Vorsichtige und schwache Erwärmung, welche + 30° — 40° nicht übersteigt, beschleunigt die Einwirkung. Bei zu starker Erwärmung geschieht diese so heftig, dass die Masse aus dem Gefässe steigt. Nach beendigter Einwirkung und nach dem Erkalten ist die Masse steif und braun. Wird das neue Product mit ein wenig Wasser vermischt und rasch bis zum Sieden erhitzt, so so sammelt sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit, welche eine gelbe Farbe hat, ein hellgelbes Oel an. Man unterbricht das Kochen nach einigen Augenblicken und lässt erkalten, wobei das Ganze zu einer weichen, breiartigen Masse erstarrt. Kaltes Wasser löst daraus bernsteinsaures Kali mit Ueberschuss an Kali und mit gelber Farbe auf, während eine blassgelbe Masse zurückbleibt, welche durch Umkrystallisirungen aus Alkohol fast völlig farblos erhalten werden kann, in feinen, atlasglänzenden Krystallen. Von diesem Körper erhält man höchstens 10 Proc. vom Gewicht des Aethers. Er schmilzt bei + 133° und sublimirt

sich bei + 200°. Er ist eine Aetherart, welche aus Aethyloxyd und der Säure besteht, welche den Paarling in der Succinschwefelsäure ausmacht. Er wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff	56,45	56,57	12	56,72
Wasserstoff	6,18	6,50	16	6,17
Sauerstoff	37,37	36,93	6	37,11

$= C^4H^{10}O + C^8H^6O^5$. Durch Behandeln mit einer Lösung von kaustischem Kali in der Wärme wird er zersetzt; es destillirt ein wenig Alkohol mit dem Wasser über und man erhält eine gelbe Auflösung; aber die darin vorhandene Säure ist wieder gebildete Bernsteinsäure, so dass aus 1 At. von der neuen Säure und 1 At. Wasser 2 Atome Bernsteinsäure entstehen, eine Umsetzung durch Einwirkung der Alkalien, wovon die organische Chemie so viele Beweise hat.

Dass Fehling nicht glaubt, hier eine neue Säure vor sich gehabt zu haben, ersieht man leicht aus dem, was bereits S. 454 in Betreff seiner Ansicht über die Natur der Bernsteinsäure angeführt worden, für die er natürlicherweise diese Aetherart als einen von seinen Beweisen ansieht. Aber weit entfernt diese Ansicht zu unterstützen, so liegt darin ein positiver Beweis dagegen. Denn die Bernsteinsäure ist nach dieser Theorie eine dreibasische Säure oder zum allerwenigsten eine zweibasische, und hier stellt sich der klarste Beweis dafür heraus, dass die Säure $C^8H^6O^5$ eine einbasische Säure ist, weil diese ätherartige Verbindung unter einem Ueberschuss an Alkali gebildet worden ist, welcher wenigstens die Hälfte von der



Säure weggenommen hätte, so dass die Verbindung aus $2C^4H^{10}O + C^8H^6O^5$ bestanden haben müsste.

Ich bin überzeugt, dass Fehling dieses selbst einsehen, und der von ihm entdeckten und sowohl in der Succinschwefelsäure als auch in dieser Aetherart constatirten Säure einen geeigneten Namen geben wird.

Spirylsaures Aethyloxyd.

Cahours*) hat spirylsaures Aethyloxyd hervorgebracht und untersucht. Er erhielt es, als er $1\frac{1}{2}$ Th. krystallisirte Spirylsäure ($=\dot{H} + C^{14}H^{10}O^5$), 2 Th. wasserfreien Alkohol und 1 Th. concentrirter Schwefelsäure zusammen destillirte. Das zuerst Uebergehende war fast nur Alkohol. Darauf folgte der Aether, aufgelöst in Alkohol, und zuletzt kam der Aether, welcher nur sehr wenig Alkohol enthielt. Die Destillation muss sogleich unterbrochen werden, wenn schweflige Säure anfängt sich zu entwickeln.

Das Destillat wird mehrere Male nach einander mit Wasser, dem ein wenig Ammoniak zugesetzt worden ist, geschüttelt, um einen möglichen Ueberschuss an Säure auszuziehen, darauf mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und zweimal rectificirt.

Dieser Aether ist farblos, ölähnlich, angenehm riechend, ähnlich wie das spirylsaure Methyloxyd, aber schwächer. Er sinkt in Wasser unter und sein Siedepunkt fällt nahe bei $+ 225°$. Er wurde zusammengesetzt gefunden aus:

*) Ann. de Chem. et de Phys. X, 360.

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	64,89	18	65,06
Wasserstoff	6,08	20	6,03
Sauerstoff	29,03	6	28,91.

$= C^4 H^{10} O + C^{14} H^{10} O^5$ oder Ae $\dddot{S}$p.

Diese Aetherart hat, gleichwie die entsprechende Methyloxyd-Verbindung, die sonderbare Eigenschaft, dass sie sich, wenn Alkalien oder alkalische Erden darauf einwirken, wie eine mit Aethyloxyd gepaarte Spirylsäure verhält. Die Base vereinigt sich mit der Säure zu einem Salze, mit welchem das Aethyloxyd in Verbindung bleibt, und diese Salze weichen in ihren Eigenschaften von den reinen spirylsauren Salzen ab, gleichwie im Allgemeinen die Salze aller gepaarten Säuren. Werden diese Salze durch eine Säure zersetzt, so scheidet sich das spirylsaure Aethyloxyd unverändert daraus ab. Werden aber diese Salze gekocht, besonders bei Ueberschuss an Base, so verflüchtigt sich davon das Aethyloxyd in Alkohol verwandelt, während spirylsaures Alkali zurückbleibt.

Diese Salze sind nicht weiter studirt worden, als dass sie sich in ihren Verhältnissen ganz ähnlich denen verhalten, welche aus spirylsaurem Methyloxyd gebildet werden, welche weiter unten ausführlicher erwähnt werden sollen. Das Ammoniak unterscheidet sich jedoch in seinen Wirkungen darauf von den fixen Alkalien, indem es damit nicht das Ammoniumoxydsalz gibt, sondern dieselbe Wirkung darauf ausübt, wie auf viele andere Aetherarten. Der Aether löst sich nicht sogleich darin auf, was aber langsam geschieht, wenn man ihn damit einige Zeit zusammen ste-



hen lässt, und er verwandelt sich dabei in ein Amid $= NH^2 + C^{14}H^{10}O^4$, welches ich bei den Methyloxydverbindungen genauer beschreiben werde.

Chlor und Brom wirken auf diese Aetherart lebhaft ein und bringen damit noch nicht untersuchte Verbindungen hervor, in welchen Wasserstoff durch den Salzbilder ersetzt ist.

Salpetersäure bringt damit folgende Aetherart hervor:

Anilsalpeter-res Aethyloxyd.

Wird spirylsaures Aethyloxyd in rauchender Salpetersäure aufgelöst, so entwickelt sich viel Wärme, indem die Lösung eine tief rothe Farbe bekommt. Am besten ist es, die Säure in kleinen Portionen nach einander in den Aether zu tropfen und durch Abkühlung eine zu starke Erhitzung der Masse zu vermeiden, weil sie sich sonst leicht in Pikrinsalpetersäure verwandelt. Wasser scheidet dann daraus einen öläbnlichen Körper ab, der nach einigen Tagen zu einer gelblichen Masse erstarrt, was sogleich stattfindet, wenn man die freie Säure darin durch einige Tropfen Ammoniak wegnimmt, worauf man sie ein paarmal mit Wasser auskocht. Nach dem Auflösen in siedendem Alkohol schiesst sie beim Erkalten daraus in gelben, seideähnlichen Nadeln an.

Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus $C^4H^{10}O + C^{14}H^8O^4\ddot{\ddot{N}}$, oder aus 1 At. Aethyloxyd und 1 At. Anilsalpetersäure. Diese Aetherart hat dieselbe Eigenschaft, wie spirylsaures Aethyloxyd, nämlich sich mit stärkeren Basen zu Salzen zu vereinigen, in welchen das Aethyloxyd zurückbleibt, aber durch fortgesetztes Kochen daraus ausgetrieben werden kann.

Mit Ammoniak gibt sie ein Amid, welches bei

den Methyloxydverbindungen genauer angeführt werden soll.

Milchsaures Aethyloxyd.

Lepage*) hat eine Verbindung hervorgebracht, die er für milchsaures Aethyloxyd hält.

Man destillirt ein Gemenge von 2 Th. getrockneter und fein geriebener milchsaurer Kalkerde, 2½ Th. rectificirten Alkohols und 4½ Th. concentrirter Schwefelsäure, bis die Masse in der Retorte anfängt braun zu werden. Das Destillat wird mit pulverisirtem Chlorcalcium im Ueberschuss vermischt, damit 4 Stunden lang häufig umgeschüttelt, dann abgegossen und rectificirt. Das Destillat war eine spirituöse Flüssigkeit, welche wie Rum roch, 0,866 specif. Gewicht hatte, bei +77° siedete und sich mit Wasser nach allen Verhältnissen vermischen liess. Durch Kochen mit Wasser und Kalkhydrat bis zum Verflüchtigen des Alkohols und Abfiltriren wurde eine Lösung von milchsaurer Kalkerde erhalten. Es ist also klar, dass das Liquidum Milchsäure enthielt; aber in welcher Form ist nicht entschieden, vielleicht als zweifach-milchsaures Aethyloxyd, aufgelöst in einem grossen Ueberschuss von concentrirtem Alkohol. Die Untersuchung muss besser ausgeführt werden.

Buttersaures Aethyloxyd.

Wöhler**) gibt folgende einfache Bereitungsmethode für buttersaures Aethyloxyd an: Man verseift Butter mit starker Kalilauge, löst die Verbindung in der Wärme in der kleinsten nöthigen Menge concentrirten Alkohols auf, versetzt die Lösung mit einem Gemenge von Schwefel-

*) Journ. de Chem. med. X, 8.

**) Ann. d. Chem. und Pharm. XLIX, 359.



äure und Alkohol, bis sie stark sauer reagirt und lestillirt, so lange das Destillat den Geruch nach eifen Aepfeln hat. Durch Rectificationen und Zusatz von Chlorcalcium lässt sich der Aether laraus rein abscheiden. Er wurde von Bornräger analysirt und aus Buttersäure und Aethyloxyd zusammengesetzt gefunden, ohne eine Einmengung von den Aetherarten der Capronäure oder Caprinsäure.

Der mit Alkohol vermischte Aether, so wie er bei der ersten Destillation erhalten wird, pflegt ils Arom bei der Rum-Fabrication zugesetzt zu werden.

Aethyloxyd-Sulfocarbonat.

Bekanntlich vereinigt sich das Kohlensulfid mit Aethyloxyd zu Aethyloxyd-Bisulfocarbonat, welches, gleichwie z. B. die Weinschwefelsäure mit Basen Verbindungen eingeht. Diese Verbindung wurde von Zeise entdeckt, der sie Xanthogensäure nannte. Das Kalisalz besteht aus $\dot{K}\overset{''}{C} + \dot{A}e\overset{''}{C}$, ınd die freie Xanthogensäure aus $\dot{H}\overset{''}{C} + \dot{A}e\overset{''}{C}$. Das neutrale Aethyloxyd-Sulfocarbonat war dagegen bis jetzt unbekannt; aber Zeise ist es, zufolge einer mir freundschaftlichst gemachten Mittheilung, geglückt, sie darzustellen. Ich werde hier seine eignen Worte anführen: 'Es ist bekannt, lass man aus xanthogensaurem Kali mit schwefelsaurem Kupferoxyd xanthogensaures Kupferoxydul bekommt, indem bei der Reduction des Kupferoxyds zu Oxydul ein ölärtiger Körper abgeschielen wird. Es ist klar, dass dieser durch Einwirkung des von dem Oxyd abgeschiedenen Sauerstoffs hervorgebracht sein muss, und es wurde wahrscheinlich, dass er durch Einwirkung von Jod

auf xanthogensaures Kali leichter und in grösserer Menge erhalten werden könnte, was auch wirklich der Fall ist. Das abgeschiedene Oel ist Aethyloxyd-Sulfocarbonat = $C^4H^{10}O + CS^2$, wofür ich den empirischen Namen *Xanthelen* vorschlage. Der Sauerstoff, welcher von dem Kalium abgeschieden wird, zersetzt das zweite Atom Kohlensulfid, während der Schwefel abgeschieden wird."

Das Aethyloxyd-Sulfocarbonat wird auf folgende Weise bereitet: Fein geriebenes xanthogensaures Kali wird mit Alkohol zu einem Brei angerührt und Jod in kleinen Portionen nach einander hinzugesetzt, so lange als das Gemisch dadurch nicht gefärbt wird, und mit Vermeidung eines Ueberschusses. Ausser Jodkalium und Schwefel wird bei der dann stattfindenden Zersetzung 1 At. Kohlenstoff aus dem 1 At. Kohlensulfid und 1 At. Sauerstoff aus dem Aethyloxyd abgeschieden. Es ist noch nicht geglückt zu bestimmen, in welche Verbindung dieselben eintreten. Der Niederschlag wird abfiltrirt und die Flüssigkeit destillirt. Dabei scheidet sich noch immer mehr Jodkalium und Schwefel ab, von denen das Liquidum abgegossen, die Destillation aber in gelinder Wärme fortgesetzt wird, bis nur noch ein blassgelbes Liquidum von einem eigenthümlichen Geruch übrig ist. Dieser Rückstand wird nun mit Wasser vermischt und damit mehrere Male geschüttelt; dieses Wasser nimmt daraus Alkohol auf und scheidet das Aethyloxyd-Sulfocarbonat in Gestalt eines Oels ab, welches mit Chlorcalcium getrocknet und dann rectificirt wird, wobei es fast ohne Rückstand übergeht. Es besitzt einen eigenthümlichen, starken, nicht angenehmen Geruch

und einen brennenden Geschmack. Sein specif. Gewicht bei + 18° ist = 1,0703. Bei — 20° nimmt es noch keine feste Form an; sein Siedepunkt liegt zwischen + 210° und + 215°. Kalium und Natrium wirken kalt nicht darauf und beim Erwärmen sehr schwach. Es löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether. Salpetersäure greift es nach einer Weile der Berührung heftig an. Von kaustischem Kali in Alkohol wird es nach 16 — 24 Stunden zersetzt, indem 1 At. Kohlensäure als kohlensaures Kali ausgefällt und 1 At. Mercaptan, d. h. Aethyl-Sulfhydrat von dem Alkohol aufgelöst wird. Der Kohlenstoff hat sich oxydirt auf Kosten des Sauerstoffs vom Aethyloxyd und vom Wasser des Kalihydrats und ist gegen den Wasserstoff des letzteren ausgewechselt worden. Wird die Lösung erhitzt, so geht die Zersetzung rascher vor sich, aber sie greift dann tiefer ein, so dass man zugleich Schwefelkalium in der Lösung bekommt.

Die Zusammensetzung des Xanthelens in procentischen Zahlen fiel auf folgende Weise aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	39,612	5	39,905
Wasserstoff	6,943	10	6,640
Schwefel	42,960	2	42,815
Sauerstoff	10,485	1	10,640.

$= C^{14}H^{10}O + CS^2$.

Kali-Aethyloxyd-Sulfocarbonat.

Sacc *) hat folgende einfache Methode angegeben, um Kali-Aethyloxyd-Sulfocarbonat (xanthogensaures Kali) rasch und in Menge darzustellen. Man löst geschmolzenes Kalihydrat in was-

*) Ann. d. Chem. und Pharm. LI, 345.

serfreiem Alkohol bis zur völligen Sättigung auf und setzt Kohlensulfid im Ueberschuss hinzu. Im Augenblicke der Vermischung dieser Flüssigkeiten erstarrt das Ganze zu einer festen, aus hellgelben Nadeln zusammengewebten Masse, welche stark ausgepresst und dann durch Auswaschen mit Aether von Kohlensulfid befreit wird. Man trocknet sie dann über Schwefelsäure im Exsiccator.

Er fand, dass wenn man eine in der Wärme gesättigte Lösung von diesem Salze nach dem Vermischen mit einem Ueberschuss von diesem, welchen die Flüssigkeit nicht auflösen kann, in einer Retorte erhitzt, es sich schon bei + 35° zersetzt, was bei + 83° sein Maximum erreicht, indem die Lösung dann tief orangegelb wird. Dabei destillirt ein wenig Alkohol über, stark gesättigt mit Kohlensulfid und Kohlensäure. Wird die Destillation bis zum Sieden der Flüssigkeit fortgesetzt, so geht mit Alkohol gemengtes Wasser über, so wie Kohlensulfid, welches in der Vorlage zu Boden sinkt.

Wird das feste Salz über + 200° und allmälig bis zum Rothglühen erhitzt, so entwickeln sich Mercaptan, Kohlensulfid, Kohlenoxyd und Wasser, während in der Retorte ein Gemenge von Zweifach-Schwefelkalium und Kohle zurückbleibt.

Aethylsulfocarbonat.

Es ist in der That ein nicht gewöhnliches Verhalten, dass sich ein Sulfid mit oxydirten Basen vereinigt, wie in dem Aethyloxyd-Sulfocarbonat und dessen Doppelsalzen mit anderen oxydirten Basen, und es war dies um so mehr ungewöhnlich, so lange die normale Verbindung von Kohlensulfid mit Schwefelaethyl unbekannt war. In-



zwischen ist diese nun von Schweitzer*) entdeckt worden. Sie lässt sich nicht direct aus Kohlensulfid und Schwefelaethyl hervorbringen, aber es glückte ihm, sie aus Kalium-Sulfocarbonat mit Aethylchlorür darzustellen. Er löste Kalihydrat in 80procentigem Alkohol, theilte die Lösung in zwei gleiche Theile, sättigte die eine mit Wasserstoffsulfid und vermischte sie dann mit der anderen, wodurch er eine Lösung von K' in Alkohol bekam. Wurde diese zu Kohlensulfid hinzugesetzt, so schied sich sogleich das Kaliumsalz in Gestalt einer dickflüssigen, dunkelrothen Flüssigkeit ab. In diese wurden nun die Dämpfe von Aethylchlorür eingeleitet, welche sich darin condensirten. Das Ganze wurde dann einige Tage lang in Ruhe gelassen. Während dieser Zeit schoss Chlorkalium daraus an. Dann wurde mehr Aethylchlorür hineingeleitet, und dieses noch einigemale wiederholt, bis das Kaliumsalz darin als zersetzt angesehen wurde. Hinzugesetztes Wasser schied jetzt einen ölähnlichen Körper daraus ab, der aber freies Kohlensulfid enthielt, dessen Entfernung jedoch dadurch glückte, dass er so oft wiederholt mit einer kalten Lösung von ein wenig Schwefelkalium in Wasser geschüttelt wurde, bis diese kein Kohlensulfid mehr auszog, wobei alles so kalt wie möglich erhalten wurde, indem Wärme zersetzend einwirkt.

Das Aethyl-Sulfocarbonat ist ein gelbes, ölähnliches Liquidum von einem süsslichen, knoblauchartigen Geruch, und einem angenehmen, süsslichen, anisartigen Geschmack. Beim Erwärmen

*) Journ. f. pract. Pharm. XXXIII, 254.

wird die Farbe tiefer, aber sie kehrt beim Erkalten zu der früheren wieder zurück. Es fängt bei + 160° an zu sieden, aber der Siedepunkt erhöht sich dann, was auszuweisen scheint, dass es sich dabei zersetzt. Es lässt sich entzünden und brennt dann mit blauer Flamme. In einer warmen Lösung von Schwefelkalium in Alkohol wird es sehr rasch in Kalium-Sulfocarbonat und in Schwefeläthyl zersetzt. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	35,65	5	35,99
Wasserstoff	6,57	10	6,00
Schwefel	58,13	3	58,01
	100,35.		

= Ác Ć.

Elayljodür.

E. Kopp *) hat gezeigt, dass wenn man Aethyljodür in Dampfform durch ein dunkel glühendes Glasrohr leitet und es aus dieser in eine abgekühlte Vorlage führt, sich aus den hervorkommenden, brennbaren Gasen ein rothbraun krystallinischer Körper absetzt.

Die Gase werden von 2 Vol. Elaylgas und 1 Vol. Wasserstoffgas ausgemacht. Der krystallisirende Körper ist Elayljodür, verunreinigt und gefärbt durch ein wenig freies Jod, welches durch Auskochen mit einer Lösung von Kali entfernt wird, wobei das Jodür zu einem ölähnlichen Liquidum schmilzt, aber beim Erkalten wieder erstarrt. Nach dem Auflösen in Alkohol schiesst es daraus in langen, biegsamen, glänzenden, etwas gelblichen Nadeln an, welche nach dem Aus-

*) Journ. f. pract. Chem. XXXIII, 183.



pressen allmälig ihre Farbe in der Luft verlieren.

Das Jodür schmilzt bei + 70° und erstarrt darauf krystallinisch. Bei + 85° fängt es an zersetzt zu werden, indem es sich durch freiwerdendes Jod färbt. Beim stärkeren Erhitzen kommt es ins Sieden, sublimirt sich dann einem Theil nach unverändert, während ein anderer Theil davon zerstört wird, welcher Jod und brennbare Gase gibt. Das specif. Gewicht ist = 2,70. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in warmem Alkohol und in Aether, aber weniger löslich in der Kälte, und wird daher so leicht daraus krystallisirt erhalten. Verdünnte Säuren und Alkalien wirken nicht darauf. Bei der Destillation mit Kalilauge geht es grösstentheils mit dem Wasser über, wobei aber ein wenig Jodkalium und Elaylgas gebildet werden. Bei der Destillation mit einer Lösung von Kali in Alkohol werden wohl auch Jodkalium und Elaylgas gebildet, aber der grösste Theil wird in Acetyljodür umgesetzt, welches mit Alkohol übergeht, woraus es durch Wasser ausgefällt werden kann. Concentrirte Schwefelsäure greift es erst beim Erhitzen an. Concentrirte Salpetersäure wird dadurch zersetzt, indem Jod frei wird. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	8,40	2	8,43
Wasserstoff	1,57	4	1,55
Jod	89,70	2	90,02.

$= C^2 H^4 J$. Löst man Quecksilbercyanid und Elayljodür in warmem Alkohol auf, so schiesst dar-

aus ein Doppelsalz $= 2C^2H^4J + HgCy^2$ in weissen Nadeln an, welche schmelzbar sind und + 80° vertragen, ohne sich zu zersetzen.

Acetyljodür.

Kopp untersuchte auch das auf die oben angeführte Weise hervorgebrachte Acetyljodür, welches schon früher von Regnault dargestellt, aber nicht ausführlich beschrieben worden ist. Es ist eine farblose, ölähnliche Flüssigkeit, welche nach Knoblauch riecht, sich nicht in Wasser auflöst, aber leicht in Alkohol und in Aether. Sein Siedepunkt ist + 56° und sein specif. Gewicht = 1,98. Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure greifen es kalt nicht an. Rauchende Salpetersäure wird dadurch zersetzt. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	15,20	4	12,66
Wasserstoff	2,00	6	1,95
Sauerstoff	82,80	2	82,39

$= C^4H^6J$.

Amylverbindungen.

Ich führte in den Jahresberichten 1839, S. 337, 1841, S. 516, und 1842, S. 438 Untersuchungen von Cahours an, welche ausweisen, dass sich das Fuselöl von Kartoffeln wie eine Art Alkohol verhält, welcher Amylalkohol genannt worden ist, indem es verschiedene Verbindungen von ähnlicher Natur gibt, wie die, welche aus Wein- und aus Holzalkohol hervorgebracht werden.

Weitere Untersuchungen darüber sind von Balard *) ausgeführt worden. Er hat gezeigt, dass diese Oelart nicht blos beim Branntweinbrennen aus Kartoffeln gebildet wird, sondern

*) Ann. d. Chem. et de Phys. XII, 294.



auch in dem Branntwein enthalten ist, welcher aus den Trebern der Weintrauben *) destillirt wird, wodurch es in Frankreich in einiger Quantität erhalten werden kann. Es war immer in grösserer Quantität in der Portion enthalten, welche zuerst überging, nachdem der Weinalkohol abdestillirt worden war. Aber auch bei der Concentrirung des schlechteren französischen Branntweins durch Rectification, wodurch dieser bedeutend verbessert wird, bleibt es in der Blase theils abgeschieden und theils durch Wasser abscheidbar zurück. Wird das Oel, was dabei abgeschieden erhalten wird, einer unterbrochenen Destillation unterworfen, so dass das Uebergegangene abgenommen wird, wenn der Siedepunkt auf + 130° gestiegen ist, und sammelt man darauf das, was während des allmäligen Steigens des Siedepunktes auf + 140°, besonders auf, so erhält man diese Alkoholart, verunreinigt durch önanthigsaures Aethyloxyd, von dem sie durch Behandeln mit kaustischem Kali befreit wird, indem dieses die önanthige Säure aufnimmt und Weinalkohol abscheidet. Wird sie dann destillirt, so geht der Weinalkohol zuerst über, wobei sich der Siedepunkt auf + 132° erhöht. Man sammelt dann alles auf, was übergeht, so lange sich der Siedepunkt bei + 132° erhält, und man hat dann den Amylalkohol rein.

Er hat einen erstickenden Geruch, welcher

*) Gaultier de Claubry fand sie auch beim Branntweinbrennen aus Runkelrüben (Jahresb. 1844, S. 457), und wahrscheinlich ist sie auch in dem Fuselöl von Branntwein enthalten und ein allgemeines, aber der Quantität nach geringes Nebenproduct der Weingährung.

ist zweifach-oxalsaures Amyloxyd. Sättigt man sie mit kohlensaurem Kalk, so erhält man ein in warmem Wasser lösliches Salz, welches beim Erkalten in rectangulären Schuppen oder Blättern daraus anschiesst. Es besteht aus $\dot{C}a\ddot{\bar{C}} + C^{10}H^{22}O\ddot{\bar{C}} + 2\dot{H}$. Beim Erhitzen bis zu $+ 100^{\circ}$ destillirt Amylalkohol davon ab, mit Zurücklassung von zweifach-oxalsaurer Kalkerde, woraus Wasser das eine Atom Oxalsäure auszieht.

Wird oxalsaure Amyloxyd-Kalkerde in siedendem Wasser aufgelöst und mit kohlensaurem Kali ausgefällt, so erhält man das Kalisalz nach dem Verdunsten in perlmutter-glänzenden Blättern angeschossen, welche einen starken Fettglanz haben.

Beim Vermischen der warmen Lösung des Kalisalzes mit salpetersaurem Silberoxyd, setzt sich während des Erkaltens das Silbersalz in fettglänzenden Schuppen ab $= \dot{A}g\ddot{\bar{C}} + C^{10}H^{22}O\ddot{\bar{C}}$, welches wasserfrei ist. Es schwärzt sich leicht im Tageslichte und wird während der Aufbewahrung zersetzt, indem sich Amylalkohol abscheidet, und zweifach-oxalsaures Silberoxyd zurückbleibt. In Folge der Neigung zur freiwilligen Zersetzung haben alle diese Salze den Geruch dieser Aetherart nach Wanzen.

Oxalsaures Amyloxyd wird durch Wasser zersetzt in Oxalsäure und in Amylalkohol, was durch einen Zusatz von Alkali noch rascher geschieht. Durch Ammoniak wird Oxamid und Amylalkohol gebildet.

Oxaminsaures Amyloxyd wird erhalten, wenn man oxalsaures Amyloxyd sich mit Ammoniakgas sättigen lässt, oder wenn man dieses nur mit Am-



moniak gesättigtem wasserfreiem Alkohol auflöst, ganz so, wie dies mit oxalsaurem Aethyloxyd stattfindet. Es ist löslich in Alkohol, aus dem es sich beim Verdunsten in unregelmässigen Krystallen wieder absetzt. Alkalien, selbst verdünnte, so wie auch nur siedendes Wasser zersetzen es in Oxaminsäure und in Amylalkohol.

Zweifach-weinsaures Amyloxyd wird erhalten, wenn man Weinsäure und Amylalkohol zusammen in einer Retorte erhitzt, wobei zuerst Amylalkohol übergeht und darauf ein ätherartiges, noch nicht untersuchtes Product, während in der Retorte ein Syrup zurückbleibt, der beim Erkalten einen weissen Körper absetzt, wovon er durch Aether befreit werden kann, welcher den weissen Körper auflöst. Was dieser ist findet sich nicht angegeben.

Der zurückbleibende Syrup ist zweifach-weinsaures Amyloxyd. Es ist in Wasser löslich, hat einen äusserst bitteren Geschmack, und gibt beim Sättigen mit Basen weinsaure Amyloxyd-Doppelsalze. Das *Kalisalz* ist in warmem Wasser viel leichter löslich als in kaltem, und schiesst aus dem ersteren beim Erkalten in fettglänzenden Blättern an. Das *Silberoxydsalz* fällt in perlmutterglänzenden Blättern nieder. Es besteht nach Balard's Analyse aus $\dot{A}g\,\dddot{T}r + C^{10}H^{22}O\,\dddot{T}r$.

Valeriansaures Amyloxyd wird erhalten, wenn man Amylalkohol mit einem erkalteten Gemisch von einer gesättigten Lösung von zweifach-chromsaurem Kali in Wasser und Schwefelsäure vermischt. Das Gemisch erwärmt sich und dann sammelt sich auf der Oberfläche ein ölartiger Kör-

per an, welcher valeriansaures Amyloxyd ist. Es wurde schon viel früher von Dumas und Stass hervorgebracht, welche ihn für das Aldehyd des Amylalkohols hielten, weil es die procentische Zusammensetzung besitzt, welche ein solches haben muss. Aber diese stimmt auch mit der des valeriansauren Amyloxyds, und der Beweis, dass es dieses ist, wird bei der Behandlung mit Alkali erhalten, welches damit valeriansaures Alkali und Amylalkohol bildet. Diese Aetherart wird ebenfalls aus Valeriansäure und Amylalkohol erhalten, und sie ist von Dumas und Stass analysirt und beschrieben worden (Jahresb. 1842, S. 440). Sie besitzt einen eigenthümlichen Geruch und ihr Siedepunkt ist $= + 190^0$. Balard fand das specif. Gewicht des Gases $= 6,17$. Berechnet nach einer Condensation zu 4 Vol. ist es $= 6,01$.

Wird die saure Flüssigkeit, aus der sich dieser Aether auf der Oberfläche abgesetzt hat, destillirt, so gibt sie Valeriansäure, und Balard glaubt, dass die Destillation des Amylalkohols mit Chromsäure und Schwefelsäure eine weniger kostbare Methode werden kann, diese Säure für pharmaceutische Zwecke hervorzubringen.

Schwefelamyl erhielt Balard durch Vermischen von Amylchlorür mit einer Lösung von $\acute{K}$ in Weinalkohol. Die Flüssigkeit wird dann destillirt oder noch besser, in ein starkes Gefäss eingeschlossen und darin einige Stunden lang bei $+ 100^0$ erhalten, wobei sich Chlorkalium daraus absetzt. Das Schwefelamyl lässt sich dann leicht mit Wasser daraus abscheiden. Es ist ein Liquidum, welches vollkommen so wie Knoblauchöl



riecht und bei + 216° siedet. Specif. Gewicht in Gasform = 6,3, berechnet nach einer Condensation zu 4 Vol. ist es = 6,08. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	68,3	10	68,9
Wasserstoff	12,7	22	12,6
Schwefel	19,0	1	18,5

Balard hat auch Amylsulfhydrat (Amylmercaptan) und Zweifach-Amyloxyd-Sulfocarbonat (Amylxanthogensäure) hervorgebracht, welche jedoch schon vor ihm studirt sind, das erstere von Krutzsch (S. weiter unten) und das letztere von De Koninck (Jahresb. 1845, S. 552) und Erdmann (S. weiter unten). Aber Balard hat das Kalidoppelsalz von Amyloxyd-Sulfocarbonat analysirt und es zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	35,4	14	35,4
Wasserstoff	5,3	22	5,4
Schwefel	—	4	32,2
Sauerstoff	—	1	3,9
Kali	22,9	1	23,1

$= \acute{K}\acute{\acute{C}} + C^{10}H^{22}O\acute{\acute{C}}$.

Amylen.

Wird der Amylalkohol mit Körpern behandelt, welche eine grosse Neigung haben, sich mit Wasser zu vereinigen, so wird er auf die Weise zersetzt, dass von $C^{10}H^{22}O$ ein Atom Wasser austritt, und ein Weinöl entsteht, welches aus $C^{10}H^{20}$ besteht, d. h. welches die procentische Zusammensetzung des Elayls hat. Es ist *Amylen* genannt worden. Schwefelsäure eignet sich weniger gut dazu, indem sie zugleich die Bildung von einer schwarzen, pechähnlichen Masse, unter

Entwickelung von schwefliger Säure, veranlasst. Balard wandte daher vorzugsweise Chlorzink an. Der Amylalkohol vereinigt sich zuerst damit, wenn man ihn damit erhitzt und bei + 132° kommt die Masse ins Sieden, was fortdauert, während sich der Siedepunkt allmälig gleichmässig bis nahe zu + 300° erhöhte. Dabei geht dieses Amylen über, aber gemengt mit isomerischen Oelen von ungleicher Flüchtigkeit, welche er in mehreren nach einander folgenden Portionen auffing.

Die erste Portion war nach dem Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure ein dünnflüssiges, nach faulen Kohl riechendes Oel. Siedepunkt = 39°. Specif. Gewicht in Gasform = 2,68, berechnet nach einer Condensation zu 4 Vol. ist es = 2,45.

Die zweite Portion, welche bei und etwas über + 160° überging, roch campherähnlich und hatte in Gasform ein doppelt so hohes specif. Gewicht, oder = 4,9. Die in noch höherer Temperatur nachfolgenden 3 Portionen hatten 5,8, 7,3 und 7,7 specif. Gewicht in Gasform. Die letzte am wenigsten flüchtige Portion hatte einen angenehmen gewürzhaften Geruch. Aus diesen steigenden Siedepunkten und aus den zugleich im Verhältniss damit steigenden specif. Gewichten zieht Balard den Schluss, dass 3 verschiedene Amylene existirten: $C^{10}H^{20}$, $C^{20}H^{40}$ und $C^{40}H^{80}$, dass sie alle in Gasform auf 4 Vol. condensirt seien, und dass das berechnete specif. Gewicht für sie = 2,45, 4,90 und 9,80 sein müsse, dass aber die Unmöglichkeit sie durch Destillation von einander zu trennen, die Abweichungen verursacht hätten, welche diese Zahlen von denen der Versuche



darbieten. Er schlägt vor, sie *Amylen*, *Paramylen* und *Metamylen* zu nennen.

Amylsulfhydrat.

Kratzsch *) hat unter Erdmann's Leitung Amylsulfhydrat (Amylmercaptan) hervorgebracht. Er bereitete den Amylalkohol dazu aus einem Fuselöl, welches er aus einer Brennerei in Magdeburg erhalten hatte. Aber er gibt nicht an, ob es aus Kartoffel- oder aus Kornbranntwein erhalten worden war. Er schüttelte es wiederholt mit Wasser, um es von Weinalkohol zu befreien und unterwarf es der Destillation, bei der nur das aufgefangen wurde, was zwischen + 132° und + 135° überging, um daraus den Amylalkohol darzustellen, welcher daraus durch Rectificationen erhalten wurde, bis er ein Product erhalten hatte, welches mit unverändertem Siedepunkte von + 132° destillirte. Dasselbe hatte auch die procentische Zusammensetzung des Amylalkohols.

Daraus wird nun schwefelsaures Amyloxyd-Kali bereitet, die Lösung desselben mit Kalihydrat vermischt, die Flüssigkeit in einer geräumigen Retorte mit Wasserstoffsulfid gesättigt, und dann in einem Chlorcalciumbade destillirt, wobei die neue Verbindung mit dem Wasser in ölähnlichen Tropfen übergeht, wiewohl ziemlich langsam, indem sie viel weniger flüchtig ist, als die entsprechende Aethylverbindung. Sie wird dann von dem Wasser abgeschieden, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt.

Sie ist eine farblose, ölähnliche Flüssigkeit, welche stark das Licht bricht, einen durchdrin-

*) Journ. f. pract. Chem. XXXI, 1. Diese Abhandlung ist 8 Monate früher gedruckt worden, wie die von Balard.

nichts mehr an Gewicht verlor. Das Wasser, welches dabei langsam übergeht, enthält immer eine geringe Portion Milchsäure. Der Rückstand bleibt dann unverändert, bis zu + 225°. Er ist fest, etwas gelblich, schmeckt bitter, ist fast unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol und in Aether. Er ist wasserfreie Milchsäure in demselben Zustande, in welchem wir auch die Weinsäure kennen. Lässt man sie lange Zeit in Wasser liegen, oder kocht man sie damit, so vereinigt sie sich allmälig damit wieder zu wasserhaltiger Milchsäure. Mit in Wasser aufgelösten Alkalien vereinigt sie sich fast augenblicklich. Ihre Zusammensetzung war die längst bekannte $= C^6H^{10}O^5$.

Lässt man die wasserfreie Milchsäure in Ammoniakgas liegen, so absorbirt sie 1 Aequivalent Ammoniak und verwandelt sich damit in neutrales milchsaures Ammoniak $= NH^3 + C^6H^{10}O^5$.

Wird die Milchsäure, nachdem sie ihr Wasser verloren hat, einer Temperatur von + 250° ausgesetzt, so fängt sie an sich zu zersetzen und Kohlenoxydgas zu entwickeln, anfänglich gemengt mit 4—5 Proc. Kohlensäure, die sich aber nachher allmälig bis zu 50 Proc. vermehrt, aber Kohlenwasserstoff entwickelt sich nicht dabei. Die Zersetzung geht weiter fort und bei + 300° bleibt nur eine schwarze, verbrennliche Kohle, welche 5 Proc. vom Gewicht der Milchsäure ausmacht.

Lactid. Andere Producte der trocknen Destillation werden in der Vorlage condensirt, und darunter befindet sich ein krystallisirter Körper, welchen er schon bei seinen ersten Versuchen über die Milchsäure (Jahresb. 1835, S. 219) entdeckte und für

wasserfreie Milchsäure hielt, indem sie durch Behandeln mit einer Auflösung von Alkali in dieselbe verwandelt werden kann. Er hat nun die Richtigkeit der Bemerkungen bestätigt, welche ich damals S. 223 machte, dass er nämlich nicht wasserfreie Milchsäure sei, sondern ein Metamorphosen-Product davon, dadurch entstanden, dass 2 Atome Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff in der Säure sich zu Wasser vereinigen und $C^6H^8O^4$ zurücklassen, woraus dieser krystallisirte Körper besteht. Er nennt ihn jetzt *Lactid*.

Wird das Lactid der Einwirkung von trocknem Ammoniakgas ausgesetzt, so erwärmt es sich und schmilzt. Das Lactid nimmt aus dem Ammoniak 2 At. Wasserstoff, reducirt es zu Amid und bildet damit das Amid der Milchsäure, welches Pelouze *Lactamid* nennt, und welches aus $\text{N}H^2 + C^6H^{10}O^4$ besteht, analog den gewöhnlichen Amiden von Sauerstoffsäuren, deren allgemeine Eigenschaften es auch besitzt.

Es ist in Wasser auflöslich und wird daraus durch Verdunsten unverändert wieder erhalten. Aus einer Lösung in siedendem Alkohol schiesst es beim Erkalten in farblosen durchsichtigen Krystallen an. Verdünnte Säuren und Alkalien wirken nicht zersetzend darauf. Wird aber seine Lösung in Wasser in einem verschlossenen Gefässe über + 100° erhitzt, so nimmt es die Bestandtheile von 2 At. Wasser auf und verwandelt sich damit in milchsaures Ammoniumoxyd. Bei der Digestion mit kaustischem Alkali oder mit Kalkmilch entwickelt es Ammoniak und in der Lösung bildet sich ein milchsaures Salz.

Lacton.

Werden die flüssigen Producte, welche ausser

dem Lactid übergehen, wenn der Siedepunkt + 132° erreicht hat, und das bis dahin Uebergegangene mit ein wenig Wasser vermischt, so scheidet sich ein ölartiger Körper daraus ab, den man mehrere Tage lang mit Chlorcalcium stehen lässt, und dann rectificirt. Pelouze fand ihn aus $C^{10}H^{18}O^{5}$ zusammengesetzt; er nennt ihn *Lacton* und betrachtet ihn nach der Formel $\dot{H} + C^{10}H^{16}O^{4}$ zusammengesetzt, aus dem Grunde, weil, ungeachtet Chlorcalcium kein Wasser daraus mehr auszieht, doch dieses auf eine andere Weise (die aber in dem kurzen Berichte nicht angegeben worden ist) daraus weggenommen werden kann, so dass er dann $= C^{10}H^{16}O^{4}$ wird, was Pelouze *Lactone anhydre* nennt.

Dieses letztere ist ein farbloses oder schwach gelbliches, flüchtiges Oel von einem brennenden Geschmack und eigenthümlichem, gewürzhaften Geruch. Siedepunkt ungefähr + 92°. Es ist leichter als Wasser und löst sich merklich darin auf. Lässt sich entzünden. Es entsteht aus 2 At. Milchsäure durch Verlust von 2 At. Kohlensäure und 2 At. Wasser, oder aus dem Lactid durch Verlust von 2 At. Wasser.

Ausser diesen Destillations-Producten werden ein wenig Aceton und ein anderes, riechendes, in Wasser unlösliches Oel gebildet, welches weniger flüchtig ist als Lacton.

Die Milchsäure, welche aus milchsaurer Kalkerde mit Schwefelsäure bereitet worden ist, und welche eine Spur von Schwefelsäure enthält, fängt schon in einer niedrigeren Temperatur an, zersetzt zu werden, als die davon völlig freie, und sie gibt Kohlenoxydgas ohne eine Einmengung von Kohlensäure.

Die milchsauren Salze von Talkerde, Zinkoxyd und Eisenoxydul enthalten 8 At. Wasser, und scheinen isomorph zu sein. Das Kalksalz enthält 6 Atome, ist schwerlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und wird daraus durch Aether in Gestalt eines krystallinischen Niederschlags erhalten. Das Kupferoxydsalz krystallisirt leicht, zuweilen in blauen und zuweilen in grünen rectangulären Prismen. In beiden Fällen hat es einerlei Form und einerlei Zusammensetzung. Es enthält 2 At. Krystallwasser, die es bei + 120° verliert. Es gibt bei der trocknen Destillation als Rückstand 29,5 Proc. metallisches Kupfer und 3,3 Proc. Kohlenstoff, ausserdem in den flüchtigen Producten 26,2 Proc. Kohlenoxyd und Kohlensäure in Gasform und 41 Proc. flüssiger Stoffe, welche viel Lactid aufgelöst enthalten.

Milchsaure Kalkerde, aus Dextrin u. s. w. bereitet.

Gobley*) hat versucht, Dextrin, Stärke, Rohrzucker und Gummi, anstatt Milchzucker und Stärkezucker, zur Milchsäure-Gährung anzuwenden, und hat mit allen Milchsäure erhalten. Seine Vorschrift ist: 2 Liter abgerahmte Milch, 1½ Liter Wasser, 250 Grammen Dextrin, Stärke oder Rohrzucker, und 200 Grm. Kreide werden zusammen in einem bedeckten Topfe an einen Ort gestellt, wo die Temperatur + 25° bis 30° ist, und von Zeit zu Zeit umgerührt. Nach 10 bis 12 Tagen ist die Gährung gewöhnlich vollendet. Bei Rohrzucker ist es erforderlich, dass die Temperatur nahe an + 30° erhalten werde, wenn die Masse nicht schleimig werden soll. Mit Stärke erhält man den milchsauren Kalk am reinsten. Die Stärke löst

*) Journ. de Pharm. et de Ch. VI, 58.

sich allmälig ganz auf. Gummi gährt am schwierigsten zu Milchsäure.

Milchsäure mit den Oxyden des Eisens.

Wittstein *) gibt über das milchsaure Eisenoxydul an, dass es in, aus mikroscopischen, blass grünen, geraden, rechtwinkligen Prismen zusammengesetzten Krusten anschiesst. Es löst sich in 12 Theilen siedenden und in 48 Th. Wasser von + 15°. Die Lösung ist blass gelblich grün. Das Salz ist unlöslich in Alkohol.

Wird die Lösung in der Luft verdunstet, so oxydirt es sich höher ohne gefällt zu werden: es krystallisirt nicht mehr und gibt einen schmutzig, gelbgrünen, amorphen und durchscheinenden Rückstand, der zerfliesslich ist und sich vollkommen in Wasser wieder auflöst.

Frisch gefälltes Eisenoxydhydrat löst sich beim Erwärmen in der Säure leicht zu einer gelben Flüssigkeit auf, aus welcher Ammoniak das Eisenoxyd vollkommen niederschlägt, aber braunroth, und Kaliumeisencyanid gibt das Vorhandensein von Eisenoxydul zu erkennen. Nach dem Verdunsten bis zur Trockne bleibt eine eben solche gelbgrüne Masse zurück, wie von dem eingetrockneten Oxydulsalze, welche nach Wittstein's Berechnung nach dem relativen Gehalte von Oxyd und Oxydul aus $\dot{F}e\ddot{\bar{L}} + 3\dddot{\bar{F}}e\ddot{\bar{L}}^5 + 12\dot{H}$ besteht, worin der Wassergehalt 9,10 Proc. beträgt. Es ist sehr zu bezweifeln, dass das Eisenoxydsalz neutral sei, und dann ist der Wassergehalt grösser.

Milchsaures Cadmiumoxyd.

Lepage **) gibt an, dass milchsaures Cad-

*) Buchn. Repert. z. R. XXXIII, 171.

**) Journ. de Ch. Med. X, 10.

miumoxyd in feinen Nadeln anschiesst, welche sich in 8 — 9 Th. kaltem und 4 Th. siedendem Wasser auflösen. Es krystallisirt jedoch nicht aus der im Sieden gesättigten Lösung beim Erkalten aus, selbst nicht im Laufe von mehreren Tagen, wenn man nicht einige Krystalle hineinlegt oder die Lösung weiter einkocht, bis sich darauf Nadeln bilden; aber dann erstarrt die Flüssigkeit beim Erkalten zu einer Masse von Krystallen.

Aus Brechweinstein ausgefälltes Antimonoxyd fand Lepage in Milchsäure wenig auflöslich.

Buttersäure-Gährung.

Scharling *) hat gezeigt, dass wenn man zerriebene Kartoffelmasse, aus welcher die Stärke ausgewaschen worden ist, sich selbst überlässt, sie in Gährung kommt und dass sich dabei eine nicht so unbedeutende Menge von Buttersäure bildet, welche daraus auf eine zweckmässige Weise abgeschieden werden kann. Schubert **) erklärt, dass die Buttersäure am billigsten erhalten werde, wenn man gekochte und zerriebene Kartoffeln mit Käse und Wasser (abgerahmter Milch?) anrührt und sauer werden lässt. Marchand ***) hat gefunden, dass die Flüssigkeit von sauren Gurken so viel Buttersäure enthält, dass es sich, wenn man sie in einiger Quantität erhalten kann, der Mühe lohnt, daraus Buttersäure zu bereiten, und Larocque †) hat dargelegt, dass mehrere schleimige Pflanzen, z. B. Althäwurzel, Lilienzwiebeln, Quittenkörner, Flohsamen, Schwarzwurzel, Leinsamen und Samen von Trigonella foenu grae-

*) Ann. d. Ch. u. Pharm. XLIX, 313.
**) Journ. f. pract. Chem. XXXIII, 256.
***) Daselbst XXXII, 506.
†) Journ. de Pharm. et de Ch. VI, 352.

cum, wenn man sie mit einer gewissen Quantität Wasser und kohlensaurem Kalk der freiwilligen Verdunstung überlässt, in Gährung kommen, Gase entwickeln und Buttersäure bilden, die sich mit der Kalkerde vereinigt. Er wandte zu seinen Versuchen z. B. 500 Grammen frische oder 334 Grm. trockne Althäwurzel und 4 Liter Wasser an; die Wurzel wurde vorher zerkleinert und die frische wurde am schnellsten sauer. Von Zeit zu Zeit wurde Kreide zugesetzt, um die gebildete Säure zu sättigen, was die Gährung beschleunigte. Die Masse entwickelte Gas, welches im Anfange nur Stickgas war, und nachher ein Gemenge von Wasserstoffgas und Kohlensäuregas. Ueber die dabei angewandte Temperatur ist nichts angegeben worden. Nach 5 bis 6 Wochen war die Gährung vollendet, wo dann nur noch das Zellgewebe übrig war. Alle löslichen Bestandtheile: Zucker, Mannazucker, Schleim, Gummi, Asparagin u. s. w. waren zerstört, und gewisse, z. B. Althäwurzeln und Lilienzwiebeln schienen keinen Alkohol zu bilden. Die Lösung enthielt buttersaure und essigsaure Kalkerde, woraus nach dem Verdunsten die Buttersäure durch Destillation mit Schwefelsäure erhalten wurde, theils auf dem Destillate schwimmend, theils liess sie sich aus der Lösung durch Sättigen mit Chlorcalcium abscheiden.

Buttersäure. Einwirkung von Chlor darauf.

Ich erwähnte im vorigen Jahresberichte, S. 419, der Untersuchungen von Pelouze und Gélis über die Buttersäure. Zu diesen kommen nun noch einige Versuche über die Einwirkung des Chlors auf dieselbe *).

*) Ann. de Ch. et de Phys. X, 447.

Tropft man in eine, mit wasserfreiem Chlorgas gefüllte Flasche einige Tropfen concentrirter Buttersäure, so bildet sich Salzsäure und die Flasche bekleidet sich im Innern mit kleinen Krystallen, welche Oxalsäure sind, und mit einem zähen Liquidum, welches eine Buttersäure ist, worin 4 Atome Wasserstoff gegen 4 At. Chlor ausgewechselt worden sind. Am besten und ohne Einmengung von Oxalsäure wird diese Verbindung erhalten, wenn man die Buttersäure in ein Rohr mit Kugeln, so wie es bei organischen Analysen zum Auffangen der Kohlensäure in Kalilauge angewandt wird, bringt, und wasserfreies Chlorgas hineinleitet. Setzt man den Apparat dem directen und klaren Sonnenlichte aus, so wird das Chlorgas eben so rasch absorbirt, als es hineinströmt, wie rasch dies auch stattfindet. Aber bald darauf entwickeln sich davon Dämpfe von Salzsäure und nach einiger Zeit wird das Liquidum gelbgrün. Das Einleiten des Chlors muss mehrere Tage lang fortgesetzt werden, ehe es aufhört absorbirt zu werden. Das Liquidum ist dann gelb. Wird es nun in einem Wasserbade zwischen + 80° und 100° erhalten, während ein Strom von wasserfreiem Kohlensäuregas hindurch geführt wird, so dunstet damit das Salzsäuregas weg, während die Chlorbuttersäure zurückbleibt.

Sie ist flüssig, farblos, dickflüssig, schwerer als Wasser, riecht eigenthümlich, etwas nach Buttersäure. Sie lässt sich überdestilliren, wobei jedoch etwas davon zersetzt wird, besonders wenn man dabei den Siedepunkt der Säure überschreitet, indem dann Salzsäuregas entwickelt und der

Geruch des Destillats verändert wird. Sie kann entzündet werden und brennt dann mit grüner Flamme und starker Entwickelung von Salzsäure. Sie löst sich nicht oder nur unbedeutend in Wasser auf, aber nach allen Verhältnissen in Alkohol. Sie besteht nach ihrer analystischen Untersuchung aus $\dot{H} + C^8H^{10}Cl^4O^5$. Mit Alkalien vereinigt sie sich zu leichtlöslichen Salzen. Wird sie mit Alkohol und Schwefelsäure vermischt und damit gelinde erwärmt, so bildet sich chlor-buttersaures Aethyloxyd, welches mit Wasser abgeschieden werden kann. Nach der Rectification mit Wasser bildet es ein ätherartig riechendes, ölähnliches Liquidum $= \dot{A}e\,C^8H^{10}Cl^4O^3$, welches in der Kälte nicht durch eine Lösung von Kali in Alkohol zersetzt wird.

Wird diese Säure längere Zeit der Einwirkung von Chlorgas im starken Sonnenlichte ausgesetzt, so schiessen darin äusserst langsam Krystalle an, bis die Masse zuletzt fest und weiss wird. Wird sie zwischen Papier ausgepresst, dann in Aether aufgelöst und die Lösung langsam verdunsten gelassen, so schiesst sie daraus in geschobenen rhombischen Prismen an, welche bei $+ 140^0$ schmelzen, und sich darüber ohne eine sichtbare Veränderung sublimiren lassen. Sie sind in Wasser unauflöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether, und bestehen aus $\dot{H} + C^8H^6Cl^8O^5$. Dieser Körper bildet ebenfalls eigenthümliche Salze mit Alkalien, so wie er auch mit Alkohol und ein wenig concentrirter Schwefelsäure eine feste Aethyloxyd-Verbindung gibt, welche, wenn man das Gemenge erwärmt, wie ein Oel zu Boden sinkt.



Aus ihrer Lösung in dem Gemische von Schwefelsäure mit überschüssigem Alkohol kann sie durch Wasser ausgefällt werden. Sie hat einen ätherartigen Geruch, ist unlöslich in Wasser, aber sehr löslich in Alkohol und Aether, aus denen sie krystallisirt erhalten werden kann.

Pelouze und Gélis nennen die erstere Verbindung *Acide butyrique chloré* und die letztere *Acide butyrique bichloré*.

Betrachtet man die Chlor-Auswechselung bei dieser Säure genauer nach der in diesem Jahresberichte an einigen Orten angeführten Ansicht, dass nämlich organische Säuren gepaarte Säuren sein können, und dass der Wasserstoff in dem Paarling derselben durch Chlor ersetzt werden kann, und nimmt man an, dass in der letzteren Säure der Wasserstoff des Paarlings vollständig gegen Chlor ausgewechselt worden ist, so hat man, wenn der Paarling 2 At. Elayl = CH^2 gewesen ist, der sich nun aber in 2 At. CCl^2 verwandelt hat, als Rest 1 At. Essigsäure $= 2\text{CCl}^2 + \text{C}^4\text{H}^6\text{O}^3$. Wäre diese Ansicht richtig, so ist in der ersteren Säure nur das eine Atom Elayl in CCl^2 verwandelt worden, und sie besteht aus 1 At. Essigsäure, gleichzeitig gepaart mit 1 At. Elayl und 1 At. CCl^2. Da die Buttersäure so viele Aehnlichkeit in ihrem Geruch mit Essigsäure hat, so wird auch dadurch diese Ansicht unterstützt. Möge dies gelten, für was es gelten kann, bis wir sicherer den Schlüssel für diese interessante Auswechselung des Wasserstoffs gegen Chlor erhalten haben, bei welcher häufig die Krystallform unverändert bleibt und eine grosse Gleichartigkeit in den Eigenschaften beibehalten wird.

Butyramid. **Chancel***) hat gezeigt, dass buttersaures Aethyloxyd durch kaustisches Ammoniak allmälig in das Amid der Buttersäure verwandelt wird. Man vermischt den Aether in einer Flasche mit der 5 bis 6fachen Gewichtsmenge kaustischen Ammoniaks, verschliesst die Flasche und stellt sie bei Seite, 8 bis 10 Tage lang, wobei sich die Aether-Schicht allmälig vermindert und zuletzt aufgelöst wird. Dann werden in einem Wasserbade ⅞ von der Flüssigkeit abdestillirt, worauf das Amid, welches *Butyramid* genannt worden ist, beim Erkalten daraus anschiesst, wovon durch weiteres Verdunsten der Mutterlauge noch mehr erhalten wird.

Die Krystalle sind farblose, durchsichtige, in der Luft unveränderliche Tafeln, von anfangs süsslichem, aber hintennach bitterem Geschmack. Das Amid schmilzt bei + 115° zu einem farblosen Liquidum und kann in höherer Temperatur unverändert sublimirt werden. Es löst sich in Wasser ohne die Bewegung, welche verschiedene buttersaure Salze auf der Oberfläche von Wasser zeigen, und es löst sich viel leichter in warmem als in kaltem Wasser. Es ist auch in Alkohol und Aether leicht auflöslich. Kalte Kalilauge wirkt nicht darauf, aber im Sieden entwickelt sie daraus Ammoniak, indem buttersaures Kali gebildet wird. Es besteht aus $NH^2 + C^8H^{14}O^2$.

Butyron. **Chevreul** fand, dass bei der trocknen Destillation von buttersaurer Kalkerde ein aromatisches flüchtiges Oel erhalten wird, welches er nicht genauer untersuchte. Diese Untersuchung

*) Comptes rend. 2 Sem. 1844. p. 949.



st nun von Chancel*) ausgeführt worden. Reine, wasserfreie, buttersaure Kalkerde, in einer Quantität von höchstens 4 Grammen, gibt, wenn man sie in einem Destillations-Apparate vorsichtig bis zu der Temperatur erhitzt, in welcher sie anfängt zersetzt zu werden, und dann einige wenige Grade darüber erhält, 42—43 Proc. von einem flüchtigen Oel, indem kohlensaure Kalkerde ganz farblos zurückbleibt. Dabei entwickelt sich weder ein Gas, noch Wasser. Wird der Versuch mit einer grösseren Quantität oder in grösserer Hitze ausgeführt, so verkohlt sich die Masse, indem brenzliche Producte und 3—4 Proc. Gase vom Gewicht der Masse gebildet werden. Das flüchtige Oel ist *Butyron* genannt worden. Es entsteht aus 1 Atom Buttersäure, aus welcher der Kalk 1 Atom Kohlensäure weggenommen hat, und besteht also aus $C^7H^{14}O$.

Aber gleichwie mehrere auf diese Weise hervorgebrachte flüchtige Oele, so ist es ebenfalls gemengt mit Oelen von ungleicher Flüchtigkeit. Bei der Rectification geht ein Theil davon schon unter + 100° über, worauf der Siedepunkt allmälig bis auf + 140° steigt, sich dann bei 145° erhält, bis er sich wieder erhöht auf + 160°. Chancel sammelte besonders auf, was zwischen + 140° und + 145° überging, rectificirte es und fing dabei auf, was bei + 144° überging, zur besonderen Untersuchung. Es ist ein farbloses, flüchtiges Oel von eigenthümlichem, durchdringendem Geruch und brennendem Geschmack. Specif. Gew. = 0,83. Erst bei — 94°, d. h. in ei-

*) Comptes rend. 1844. 1 Sem. S. 1023.

nem Gemenge von fester Kohlensäure und wasserfreiem Aether, erstarrt es krystallinisch. Es färbt sich nicht beim Zutritt der Luft, aber es absorbirt allmälig daraus Sauerstoff. Es ist sehr entzündlich und verbrennt mit klarer Flamme. Bei Berührung mit Chromsäure fängt es sogleich Feuer. Es ist unlöslich in Wasser, aber es mischt sich nach allen Verhältnissen mit Alkohol. Die Analyse wies vollkommen die Zusammensetzung aus, welche aus seiner Bereitungsweise folgt.

Butyron mit Salpetersäure.

Wird das Butyron mit seinem gleichen Volum Salpetersäure von gewöhnlicher Stärke vermischt, so schwimmt es oben darauf und färbt sich tief roth. Beim gelinden Erwärmen greift es die Säure mit solcher Heftigkeit an, dass die Masse übersteigen würde, wenn man nicht das Gefäss sogleich von der Kapelle nimmt. Geschieht der Versuch in einem Kolben mit Gasableitungsrohr, und wird das Gas damit in Wasser eingeführt, so sammelt sich auf diesem ein ätherartiger Körper an, welcher den Geruch des Buttersäure-Aethers hat. Sobald die Einwirkung der Säure beendet und das Butyron aufgelöst worden ist, wird die saure Flüssigkeit mit einer grossen Quantität Wasser verdünnt, wodurch sich ein ölartiger Körper daraus abscheidet, der sich zu Boden setzt. Er ist eine Verbindung von einer der Säuren des Stickstoffs, welche er *Acide butyronitrique* nennt, was mit *Butyron-Salpetersäure* oder mit *butyronsalpetriger Säure* übersetzt werden kann. Sie wird durch Waschen mit Wasser gehörig von Salpetersäure befreit. Sie ist ein gelbes, ölähnliches Liquidum, welches selbst noch nicht bei —94° erstarrt. Sie besitzt einen gewürzhaften Ge-



ruch und einen starken, süsslichen Geschmack, lässt sich entzünden und ve-brennt mit rother Flamme, sinkt im Wasser unter und ist unlöslich darin, aber lässt sich nach allen Verhältnissen mit Alkohol vermischen.

Sie bildet mit Salzbasen eigenthümliche Salze, welche bei sehr gelinder Erhitzung detoniren.

Sie besteht aus $C^7H^{16}N^2O^7$, was zufolge der Zusammensetzung ihrer Salze $= 2\dot{\bar{H}} + C^7H^{12}N^2O^5$ ist. Dass sie eine von den Säuren des Stickstoffs enthält, ist klar. Chancel betrachtet sie als Butyron, worin 1 Aequivalent Wasserstoff durch 1 Aequivalent $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}}$ ersetzt worden ist. Dass diese metaleptische Ansicht unannehmbar sei, ist leicht einzusehen, insbesondere da sie, ausser der unwahrscheinlichen Substituirung von 1 Aequivalent gegen 5 andere, keine Rechenschaft von der Verwandlung des Butyrons in eine Säure gibt. Es ist jedoch nicht leicht zu entscheiden, ob sie Salpetersäure oder salpetrige Säure enthält. In dem ersten Falle ist das Saure darin $C^7H^{12}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}}$, und in dem letzten ist es $= C^7H^{12}O^2\dddot{\bar{N}}$. Vielleicht ist das Letztere wahrscheinlicher und dieser Körper mehr als eine Doppelsäure zu betrachten, als wie eine gepaarte Säure, weil sie 2 Atome Wasser enthält und, wenn sie mit Basen gesättigt wird, 1 Atom Basis aufnimmt, ohne dadurch mehr als 1 Atom von dem Wasser zu verlieren. Nimmt sie aber 2 Atome Basis auf, so dass beide Säuren gesättigt werden, so verliert sie auch das zweite. Wir haben mehrere Beispiele von Säuren dieser Art, z. B. die Succinschwefelsäure und Leimzuckersalpetersäure. In diesem Falle bestehen die

Salze mit 1 Atom Basis aus $\dot{H}C^{7}H^{12}O^{2} + \dot{R}\bar{N}$ und die mit 2 Atomen Basis aus $\dot{R}C^{7}H^{12}O^{2} + \dot{R}\ddot{\bar{N}}$.

Das *Kalisalz* wird erhalten, wenn man zu einer Lösung der Säure in Alkohol eine Lösung von Kalihydrat in Alkohol tropft, wobei die Flüssigkeit gelb wird und anfängt Krystalle abzusetzen, bis sie sich ganz mit diesen angefüllt hat. Man lässt dann die Masse abtropfen und wäscht das Salz mit Alkohol. Es bildet kleine, schön gelbe Krystallblätter, welche dem Formylsuperjodid ähnlich aussehen und welche beim Erwärmen detoniren, ehe sie noch die Temperatur + 100° erreicht haben. Das Salz löst sich in seiner 20fachen Gewichtsmenge kalten Wassers und besteht aus $\dot{H}C^{7}H^{12}O^{2} + \dot{K}\ddot{\bar{N}}$. Wie es sich beim Hinzufügen von noch 1 Atom Kali verhält, ist nicht untersucht worden.

Das *Bleioxydsalz* schlägt sich mit gelber Farbe nieder, wenn man die Lösung des vorhergehenden Salzes in Wasser mit essigsaurem Bleioxyd vermischt. Es enthält 2 Atome Bleioxyd und ist wasserfrei.

Das *Kupferoxydsalz* wird mit schmutzig grüner Farbe niedergeschlagen.

Das *Silberoxydsalz* schlägt sich amorph mit gelber Farbe nieder, welche rasch in Violett übergeht. Es ist bis zu einem gewissen Grade in kaltem Wasser auflöslich und wird durch freiwillige Verdunstung krystallisirt erhalten. Es enthält dann 2 Atome Silberoxyd und ist wasserfrei. Es löst sich in noch grösserer Menge in warmem Wasser; aber wird diese Lösung gekocht, so schlägt sich 1 Atom Silberoxyd nieder und aus

der siedend heiss filtrirten Flüssigkeit schiesst ein Salz mit nur 1 Atom Silberoxyd an $= \dot{H}C^7H^{12}O^2 + \dot{A}g\ddot{\ddot{N}}$.

Chlorbutyron.

Wird das Butyron mit Phosphorsuperchlorid destillirt, so nimmt der Phosphor daraus 1 Atom Sauerstoff und die Bestandtheile von 1 Atom Wasser weg und das Sauerstoffatom wird durch 1 Aequivalent Chlor ersetzt. Aber dies geschieht sehr schwierig, und das Uebergehende muss viele Male zurückgegossen werden, um diese Veränderung zu vollenden. Diese Verbindung hat den Namen *Chlorbutyron* erhalten. Sie ist ein farbloses, flüchtiges Oel von eigenthümlichem, durchdringendem Geruch. Siedepunkt $= + 116^0$. Sie lässt sich entzünden und verbrennt mit einer klaren, an den Rändern grünen Flamme. Sie schwimmt auf dem Wasser und löst sich nicht darin auf. In Alkohol ist sie dagegen nach allen Verhältnissen auflöslich und diese Lösung wird nicht durch salpetersaures Silberoxyd gefällt. Chancel gibt für ihre Zusammensetzung die Formel $C^{14}H^{26}Cl^2$, aber die Analysen haben dafür zu viel Kohlenstoff und zu wenig Chlor gegeben. Sie ist wahrscheinlich ein unvollendetes Präparat.

Butyral.

In einer späteren Abhandlung*) hat Chancel eins von den Destillationsproducten beschrieben, welches erhalten wird, wenn man die buttersaure Kalkerde in grösserer Menge einer rascher gesteigerten und stärkeren Hitze aussetzt, wodurch der Rückstand verkohlt wird. Das Ueberdestillirte enthält dann, ausser Butyron und ein noch weni-

*) Journ. de Pharm. et de Chem. VII, 113.

ger flüchtiges Oel, ein anderes, viel flüchtigeres Oel, welches er zum Gegenstande einer Untersuchung gemacht hat, und welches er *Butyraldehyd* genannt hat, abgekürzt zu *Butyral*, um damit auf die Aehnlichkeit in seinem Verhältniss zur Buttersäure mit der des Aldehyds zur Essigsäure hinzudeuten.

Das von den flüchtigen Oelen, welche erhalten wurden, bei der Rectification zuerst Uebergehende wird von Neuem destillirt, indem man das zuerst Ueberdestillirende aufsammelt, bis man ein flüchtiges Oel hat, welches + 95° Siedepunkt hat, und welches das Butyral ist. Es ist ein klares, farbloses flüchtiges Oel, von einem durchdringenden Geruch, stechenden Geschmack und einem specifischen Gewicht von 0,821 bei + 22°. Sein Siedepunkt ist unveränderlich + 95°. Es ist brennbar. Das specifische Gewicht seines Gases wurde = 2,61 gefunden, nach der Rechnung, wenn die Condensation auf 4 Volumen stattfindet, würde es = 2,512 seyn. Es erstarrt nicht bei — 94°, lässt sich mit Alkohol, Amylalkohol und Aether nach allen Verhältnissen vermischen. Chlor und Brom wirken heftig darauf ein mit Entwickelung von Wasserstoffsäuren. Salpetersäure, selbst verdünnte wird dadurch zersetzt. Es vereinigt sich nicht mit Ammoniakgas, und kaustisches Ammoniak wirkt nicht darauf. Inzwischen ist die Vereinigung mit Ammoniak und im Allgemeinen mit kaustischem Alkali ein Hauptcharacter für die Körper, welche in die Klasse der Aldehyde gehören, indem sie dabei zerstört werden und Salze bilden, wodurch sich also das Butyral bestimmt von den Körpern dieser Klasse un-

terscheidet, so dass es denselben nicht zugezählt werden muss. Es wurde aus $C^8H^{16}O^2$ zusammengesetzt gefunden, was Chancel $= \dot{H} + C^8H^{14}O$ aufstellt, so dass es das Hydrat von dem Oxyd des Buttersäure-Radicals sein würde. Aber er hat keinen Versuch angeführt, welcher fertig gebildetes Wasser darin ausweist. In dieser Zusammensetzung fehlen 2 At. Sauerstoff, um wasserhaltige Buttersäure zu sein, und zuerst führt er an, dass es durch gewisse oxydirende Körper in dieselbe verwandelt werden könne, am Ende aber bemerkt er, dass er durch Mangel an Material verhindert worden sei, dies durch Versuche darzulegen.

Faule Gährung.

Helmholtz*) hat einige Versuche über die Fäulniss angestellt. Er verfuhr so, dass organische Körper: Weinmost, Leimlösung, Theile von Thieren oder Fleischstücke unter Wasser, in einem Kolben eingeschlossen bis zum Sieden erhitzt wurden, um den Sauerstoff aus der darin enthaltenen Luft aufzunehmen, und um möglicherweise darin erhaltene Eier von Infusionsthieren oder Samen für Schimmel zu zerstören. Beim Erkalten wurde die sauerstofffreie Luft darin durch Luft ersetzt, welche vorher durch ein glühendes Glasrohr gegangen war. Wie lange sie auch mit einer solchen Luft, welche ausserdem von Zeit zu Zeit erneuert wurde, durch Luft, die ebenfalls durch ein glühendes Glasrohr gegangen war, in Berührung gelassen wurden, so entstand doch keine Fäulniss im Laufe von 8 Wochen im wärmsten Sommer. Aber sobald sie einer Luft ausge-

*) Journ. f. pract. Chem. XXXI, 420.

setzt wurden, welche nicht so erhitzt worden war, so fingen sie in wenig Tagen an zu faulen. Er schliesst daraus, dass die Luft etwas mitführt, was die Fäulniss veranlasst, und dass dieses zerstört werde, wenn man die Luft bis zu einem gewissen Grade erhitzt (Vgl. Schwann's Versuche, Jahresb. 1839, S. 400). Aber wenn er ähnliche Körper in ein cylindrisches Glas legte, dann dieses luftdicht mit Blase überband, und nun mit seinem Inhalt auf = 100° erhitzte, so dass die Fäulniss veranlassenden Samen, welche die Luft mitführen konnte, zerstört oder kraftlos werden mussten, so entstand, wenn dieses Glas umgekehrt mit der Blase nach unten in eine andere ähnliche Vermischung, die mit dem Luftkreise in völliger Berührung gelassen wurde, die Fäulniss zuerst in der äusseren Masse, und sie pflanzte sich dann endosmotisch durch die Blase zu dem Inhalt des umgekehrten Glases fort, so dass dieser auch in Fäulniss kam, aber nicht dasselbe Ansehen erhielt, sondern fester blieb, wie der in dem äusseren Gefässe, welcher dem Einflusse der durch die Luft mitgetheilten Eier und Samen für Infusionsthiere und Pflanzen, welche der niedrigsten Stufe der Organisation angehören, ausgesetzt war. Er schliesst daraus, dass die Fäulniss und Gährung im Allgemeinen ihren ersten Ursprung nur von diesen Eiern und Samen haben, dass sie aber, einmal begonnen, sich fortsetzen, ohne deren Einfluss dann weiter nöthig zu haben.

Gay-Lussac's Versuche, bei denen die Gährung in luftleerem Traubensaft, welcher unter einer mit Quecksilber gefüllten Glocke ausge-



presst worden war, dadurch erregt wurde, dass er mit einem elektrischen Strom ein wenig Sauerstoffgas und Wasserstoffgas in dem Safte entwickelte, glückte Helmholtz nicht, der auch auf den Grund seiner theoretischen Ansicht glaubt, dass sie nicht glücken könnten.

In allem diesem liegt Etwas, was sehr wahrscheinlich aussieht und was im hohen Grade verdient, durch zweckmässige Versuche geprüft zu werden.

Baregin, künstlich hervorgebracht.

Riegel*) hat beobachtet, dass Wasser, welches für andere Zwecke mit Schwefelwasserstoff von Zeit zu Zeit gesättigt und im Uebrigen sich selbst überlassen worden war, im Laufe von 2—2½ Monat auf dem Boden einen schmutzig weissen, gelatinösen Körper abgesetzt hatte, welcher die Gestalt und das Ansehen der Glasflüssigkeit im Auge hatte, und dessen Aehnlichkeit mit dem Baregin aus den heissen Schwefelwassern in den Pyrenäen ihm auffiel. Er wusch ihn gut aus und betrachtete ihn unter einem zusammengesetzten Mikroscope, aber er erkannte nicht die geringste Spur von organisirtem Gewebe darin. Er war geruch- und geschmacklos und trocknete zu einer hornähnlichen Masse ein. Er war in kaltem Wasser wenig oder nicht auflöslich, etwas mehr in siedendem. Er schmolz nicht beim Erhitzen, aber er gab bei der trocknen Destillation Kohlenwasserstoffgas, Kohlensäuregas, Stickgas, und kohlensauren Ammoniak. Er löste sich in Kalihydrat auf und wurde durch Säuren daraus wieder abgeschieden. Seine Auflösung in siedendem Wasser gab mit concentrirter Schwefelsäure und

*) Jahrb. für pract. Pharm. VII, 364.

Essigsäure einen weissen Niederschlag; Bleiessig bildete allmälig einen flockigen, salpetersaures Silberoxyd eine braunen und Galläpfel-Infusion sogleich einen Niederschlag. Alle diese Umstände stimmen mit dem überein, was vom Baregin angegeben worden ist. Diese Beobachtung verdient wiederholt und genauer studirt zu werden, ihre Bestätigung ist von grosser theoretischer Wichtigkeit.

Idrialin, Idryl und Idryloxyd.

Bödecker*) hat unter Wöhler's Leitung eine schwarze Masse untersucht, welche *Stupp* genannt wird, und welche man zu Idria erhält bei der Destillation der bituminösen Quecksilbererze zur Gewinnung von Quecksilber, welches in Kugeln überdestillirt, gemengt mit dem Stupp. Der Stupp wurde mit Alkohol ausgekocht, welcher dann beim Erkalten einen krystallinischen Körper absetzte, der abfiltrirt wurde. Dann wurde der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit concentrirter Essigsäure gekocht, welche daraus einen Körper auflöste, der daraus beim Erkalten in Krystallen anschoss. Diese wurden durch wiederholte Umkrystallisirungen mit Alkohol gereinigt. Er bekam den Namen *Idryl*.

Es bildet eine lockere Masse von Krystallschuppen, welche ins Gelbgrüne schimmern und welche kaum Geruch und Geschmack haben. Es schmilzt bei + 86° und erstarrt bei + 76° zu einer concentrisch strahligen, krystallinischen Masse, welche fast farblos ist. Darüber hinaus erhitzt sublimirt es sich vollständig in feinen klei-

*) Journ. f. pract. Chem. XXXIII, 249. Ann. der Chem. und Pharm. LII, 100.



nen Blättern, eine lockere und schön irisirende Masse bildend. Es ist unauflöslich in Wasser, bei gewöhnlicher Temperatur auch wenig löslich in Alkohol, Aether, Terpenthinöl und in Essigsäure; aber es löst sich darin beim Kochen bedeutend auf, und schiesst daraus beim Erkalten an, so dass eine gesättigte Lösung erstarrt. Diese Lösungen zeigen selbst von sehr wenigen abgesetzte Krystallschuppen ein schönes blaues Irisiren. Von Schwefelsäure wird es mit goldgelber Farbe aufgelöst, wodurch es sich von dem Idrialin unterscheidet, welches sich mit blauer Farbe darin auflöst. Das Idryl wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome		Berechnet
Kohlenstoff	94,568	3	42	94,75
Wasserstoff	5,458	2	28	5,25
	100,027			

Das Idrialin wurde durch Verbrennung analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	91,828	42	91,990
Wasserstoff	5,299	28	5,094
Sauerstoff	2,873	1	2,916.

Es ist also ein Oxyd vom Idryl $= C^{42}H^{28}O$. Bisher betrachtete man es als sauerstofffrei. Sein Name muss nun in Idryloxyd verändert werden. Versuche um das Idryloxyd zu Idryl zu reduciren, wollten nicht glücken. Inzwischen kann kein Zweifel sein, dass es daraus entstanden ist, indem das Quecksilbererz kein Idryl enthält, aber wohl Idryloxyd. Die Lösung des Idryls in Schwefelsäure gibt, wenn man sie mit Wasser verdünnt

und dann mit kohlensaurem Baryt oder Bleioxyd sättigt, ein in Wasser lösliches Salz von einer gepaarten Schwefelsäure, welche vielleicht Schrötter's Idrialinschwefelsäure ist.

Der Stupp enthält noch einen anderen krystallisirenden Körper, welcher daraus nebst dem Idryl durch Alkohol ausgezogen wird, der sich aber beim Erkalten daraus abscheidet, während das Idryl darin aufgelöst bleibt. Er bildet kleine gelbe Blättchen, welche erst über + 100° schmelzen, und welche sich viel weniger leicht, als das Idryl in siedendem Alkohol und Essigsäure auflösen. Er fängt an zu sublimiren, ehe er schmilzt, und löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit braunrother Farbe auf. Aus Mangel an Material konnte nur eine Analyse gemacht werden, die gab:

Kohlenstoff	93,654
Wasserstoff	5,666
	99,320.

Producte der Einwirkung einer höheren Temperatur auf organische Stoffe.

Baron Reichenbach *) hat den bitteren Körper untersucht, welcher sich beim Braunrösten verschiedener unserer Nahrungsmittel bildet, und welcher häufig in geringer Menge einen angenehmen Geschmack derselben verursacht. Er nennt ihn *Assamar*, von assare, braten oder rösten, und amarus, bitter. Er wird von Thier- und Pflanzenstoffen gleich beschaffen hervorgebracht, von gewissen leichter und von anderen schwieriger. Zu seinen Versuchen wandte er nur dünne Scheiben von Waizenbrod an, welche in gelinder aber anhaltender Hitze auf einer Metallplatte bis zu Schwarzbraun geröstet, dann sogleich in

*) Ann. der Chem. u. Pharm. XLIX, 1.

einem warmen Mörser zu einem feinen Pulver zerstossen und mit kaltem, wasserfreien Alkohol ausgezogen wurden. Die erhaltene gelbe Lösung wurde im Wasserbade bis zur Syrup-Consistenz abdestillirt, dann ein wenig Wasser hinzugefügt und der Rest von Alkohol davon abgedunstet. Die zurückgebliebene Wasserlösung setzte in der Ruhe nach einigen Stunden ein wenig Fett ab, von dem sie abfiltrirt wurde. Darauf wurde sie mit einer Portion Kalkmilch vermischt und bis nahe zum Sieden erhitzt, wodurch sich ein brauner Niederschlag daraus abschied, worauf wasserfreier Alkohol in kleinen Portionen nach einander hinzugesetzt und durch Umschütteln vermischt wurde, bis sich ein milchiger Niederschlag zeigte, der bald nachher zusammenbackte. Das Gemisch wurde nun unter Umrühren erhitzt, bis sich dieser Niederschlag wieder aufgelöst hatte. Das Zusetzen des Alkohols in ähnlicher Art und das Erhitzen der Flüssigkeit bis zum Wiederauflösen des Gefällten wurde so lange fortgesetzt, bis sich zuletzt das Ausgefällte nicht wieder beim Erhitzen auflösen liess, sondern klebend an dem Glase festhaftete. Dann liess er die Flüssigkeit erkalten und sich klären, wobei sie mehr von dem Niederschlage absetzte.

Die Absicht dabei war, Zucker und andere, ausser Assamar aufgelöste Stoffe mit Kalkerde zu in Alkohol unlöslichen Verbindungen zu vereinigen und sie als solche durch diese Behandlung abzuscheiden.

Jetzt wurde der Alkohol abdestillirt und der Syrup concentrirt und dieser von Neuem mit Alkohol verdünnt, welcher ihn wieder fällte. Die-

selbe Behandlung wurde so oft wiederholt, bis nach der Verdunstung des Alkohols ein Syrup erhalten wurde, der durch Alkohol nicht mehr gefällt wurde, wenn man ihn darin auflöste. Die Lösung in Alkohol wurde dann mit Aether, der nicht wasserfrei zu sein braucht, vermischt, bis sich dadurch kein Zuckerkalk mehr absetzte, mit sich auch ein wenig Assamar abschied. Nach dem Abgiessen der geklärten Lösung wurde der Niederschlag mit wasserfreiem Alkohol gewaschen, worin sich das gefällte Assamar wieder auflöste mit Zurücklassung des Zuckerkalks. Diese Lösung in Alkohol wurde mit der ätherhaltigen Flüssigkeit vermischt und im Wasserbade destillirt, bis sich davon nichts mehr verflüchtigte, wobei das Assamar in Gestalt eines weichen, aber in der Kälte erhärtenden, bernsteingelben Extracts zurückblieb. Es ist geruchlos, schmeckt rein bitter aber nicht unangenehm, erweicht und schmilzt beim Erhitzen, erstarrt aber und zerspringt bei starker Abkühlung. Es verändert sich leicht durch zu starke Erhitzung, indem es dabei verkohlt wird. Es zerfliesst in der Luft und löst sich nach allen Verhältnissen in Wasser. In Spiritus zerfliesst es, bevor es sich darin auflöst. Es löst sich, wie wir gesehen haben, in wasserfreiem Alkohol und wird aus einer gesättigten Auflösung in demselben durch einen hinreichenden Zusatz von Aether wieder abgeschieden, wo es dann ein gelbes Magma an dem Glase bildet. Aether löst nichts davon auf. Es schwärzt sich durch concentrirte Schwefelsäure, oxydirt sich mit Salpetersäure, reducirt Gold aus Goldchlorid und Silber aus salpetersaurem Silberoxyd, wirkt aber



nicht auf zweifach-chromsaures Kali. Es wird nicht durch Metallsalze gefällt, selbst nicht durch neutrales oder basisches essigsaures Bleioxyd. Alkalien, alkalische Erden, Liquor silicum, Gallapfel-Infusion und Leimlösung wirken nicht darauf.

Methyloxyd-verbindungen. Spirylsaures Methyloxyd.

Ich führte im vorigen Jahresberichte, S. 487, an, dass das flüchtige Oel aus der Gaultheria procumbens dem grössten Theile nach aus spirylsaurem Methyloxyd besteht, eine Thatsache die von Cahours dargelegt worden ist. Er hat jetzt seine Versuche darüber mitgetheilt *), aus denen Folgendes ein Auszug ist.

Gaultheria procumbens ist ein Strauch, welcher in grosser Menge in New-Jersey wächst, woselbst das Oel daraus destillirt wird, welches angefangen hat in den Handel zu kommen, unter dem Namen Oil of Wintergreen, und das wegen seines angenehmen Geruchs zu Parfümerien angewandt worden ist. Das Oel ist insbesondere in den Blumen enthalten, aus denen es mit Alkohol ausgezogen werden kann, so dass es also nicht zu denen gehört, welche erst bei der Destillation gebildet werden, wie z. B das Bittermandelöl.

So wie es im Handel vorkommt, ist es gelb; es wird aber durch Rectification farblos. Es enthält eine geringe Portion von einem anderen, schon angeführten, sauerstofffreien, flüchtigen Oele, welches flüchtiger ist. Das Oel fängt an zu sieden bei + 200°, worauf der Siedepunkt allmälig auf + 222° steigt, und dann stationär wird. Sammelt man für sich auf, was bis zu dem Siedpunkte von 222° übergegangen ist, so enthält dieses al-

*) Ann. de Ch. et de Phys. X, 327.



les das sauerstofffreie Oel, und auf dieses folgt dann reines spirylsaures Methyloxyd.

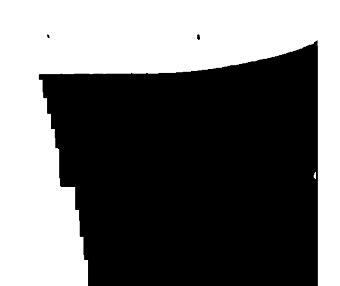
Von 2 Theilen Spirylsäure, 2 Th. wasserfreien ılkohol und 1 Th. concentrirter Schwefelsäure ·hält man, wenn man sie zusammen destillirt d den Aether aus dem Destillate durch Chlor- cium abscheidet, dieselbe Verbindung, sowohl Betreff der Zusammensetzung als auch der Ei- chaften.

s hat einen angenehmen, starken und lange 'enden Geruch und einen erwärmenden, aro- hen Geschmack. Sein specif. Gewicht ist bei $+10^{0}$. Siedepunkt $= +222^{0}$. Specif. in Gasform nach dem Versuche $= 5,42$ chnet nach einer Condensation zu 4 Vol. $= 5,32$. Es löst sich bis zu einem ge- rade in Wasser, so dass dieses davon ıd Geschmack bekommt. Wird diese t einigen Tropfen von einem Eisen- rmischt, so färbt sie sich schwach vio- t einem geringen Ueberschuss an Ae- ie Farbe sehr reich und tief, wodurch rt in einer reinen Auflösung leicht und zu erkennen ist. Es löst sich hältnissen in Alkohol, Aether und n. Wurde zusammengesetzt ge-

Gefunden		Atome	Berechnet
Natürl.	Künstl.		
53,13	63,07	16	63,15
5,58	5,38	16	5,26
1,49	31,56	6	31,59

10 N 5.

erbindung gibt bei der De-



tillation mit kaustischem Kali im Ueberschuss: Wasser, welches Holzalkohol aufgelöst enthält, und ein Kalisalz, dessen Säure nach dem Ausfällen daraus mit Salzsäure die Eigenschaften und Zusammensetzung der Spirylsäure hat, wodurch also die Identität des natürlichen Aethers mit der des künstlichen vollkommen dargelegt worden ist. Legt man Kalium in kleinen Portionen nach einander in diese Aetherart, so entwickelt sich ein Gas und die Masse erstarrt, selbst wenn sie bei + 100° erhalten wird, und bald darauf tritt ein Punkt ein, wo sie sich entzündet, ungeachtet aller Sorgfalt um dies zu vermeiden, indem eine reichliche schwarze Masse zurückbleibt.

Ich erwähnte beim spirylsaurem Aethyloxyd, dass die Spirylsäure in dieser Verbindung Basen sättigt, ohne das Aethyloxyd zu verlieren. Dasselbe ist der Fall mit dem Methyloxyd. Beide Oxyde spielen, wenn eine stärkere Basis hinzukommt, in Verbindung mit der Spirylsäure nur die Rolle eines Paarlings. Wir haben bereits schon ein solches Beispiel in dem phosphorsauren Aethyloxyd, mit dem Unterschiede, dass in dem letzteren sich das Aethyloxyd nicht einmal durch Wasser von der Phosphorsäure abscheidet und sich auch nicht durch Kali im Ueberschuss austreiben lässt, was dagegen mit den Aetherarten der Spirylsäure stattfindet, aus deren neutralen wasserhaltigen Verbindungen mit Basen sich das Aethyloxyd oder das Methyloxyd durch eine gewisse Erhitzung austreiben lässt. Man sollte fast sagen können, dass das Aethyloxyd oder das Methyloxyd die Rolle einer Basis spielt, so lange die Verbindung frei ist, dass sie aber, so bald eine

unorganische Basis hinzukommt, ihren Platz wechseln und den eines Paarlings einnehmen, welchen sie, so bald die stärkere Basis durch eine Säure weggenommen wird, wieder verlassen, um von Neuem die Stelle einer Basis einzunehmen, denn der spirylsaure Aether wird durch Säuren mit allen seinen primitiven Eigenschaften wieder ausgefällt.

Cahours nennt die Salze, in welchen das Methyloxyd der Paarling ist, *Gaultherate*, eine Benennung, welche wir nicht annehmen können; wir wollen sie anstatt dessen *methyloxyd-spirylsaure* Salze nennen.

Das *Kalisalz* wird erhalten, wenn man eine starke Lösung von Kalihydrat, welches frei von kohlensaurem Kali sein muss, mit spirylsaurem Methyloxyd, im geringen Ueberschuss hinzugesetzt, schüttelt, wobei sich das Salz in perlmutterglänzenden Blättern abscheidet. Nachdem das Liquidum abgetropft ist, wird die Salzmasse mit einer sehr geringen Quantität eiskalten Wassers gewaschen und dann zwischen Löschpapier ausgepresst. Darauf wird es in wasserfreiem Alkohol aufgelöst, welcher kohlensaures Kali ungelöst zurücklässt, wenn dieses eingemengt war, und die Lösung der Verdunstung im luftleeren Raume überlassen, wobei das Salz daraus in feinen, dem Amianth höchst ähnlichen Nadeln anschiesst. Das Salz ist leicht löslich in Wasser, und wird es noch feucht erhitzt, so geht Holzalkohol daraus weg, während spirylsaures Kali zurückbleibt. Das krystallisirte Salz enthält 1 Atom Wasser auf 2 At. Salz.

Das *Natronsalz* verhält sich ganz ähnlich wie



das Kalisalz, aber es ist nicht völlig so leicht löslich.

Das *Barytsalz* schlägt sich, wenn man den Aether, einen Tropfen nach dem anderen, in gesättigtes Barytwasser eintropft, so lange sich dabei noch ein Niederschlag bildet. Ist das Barytwasser warm, so bleibt ein kleiner Theil in der Lösung zurück, der sich dann beim Erkalten in Krystallschuppen absetzt. Es enthält 1 At. Krystallwasser.

Die Salze von Bleioxyd, Kupferoxyd und Quecksilberoxyd werden durch doppelte Zersetzung mit dem Kalisalze niedergeschlagen.

Brom- und Chlorspirylsaures Methyloxyd.

Die Spirylsäure hat in dieser Verbindung dieselbe Neigung, Wasserstoff gegen Brom zu 1 und 2 Aequivalenten auszuwechseln, wie wir dies im Vorhergehenden, S. 483, von der freien spiryligen Säure gesehen haben, und sie gibt dadurch einigen Grund zu der Vermuthung über die Säure, welche in der Spirylsäure mit Kohlenwasserstoff gepaart ist. Ich will zuerst die Thatsachen und dann die Erklärung davon angeben, welche ich für jetzt als die am wenigsten unwahrscheinliche halte.

Setzt man Brom in kleinen Quantitäten nach einander zu wasserfreiem spirylsaurem Methyloxyd, so entwickelt sich Wärme und Bromwasserstoffsäure. Wenn die Masse dann beim Erkalten erstarrt, so hört man mit dem Zusetzen von Brom auf. Dabei geschieht ganz dasselbe, wie bei der spiryligen Säure. Ist kein Ueberschuss von Brom hinzugekommen, so erhält man eine krystallisirende Verbindung, worin 1 Aequivalent Brom ausgewechselt worden ist. Bei einem Ue-

berschusse an Brom bildet sich im Verhältnisse zu diesem eine andere Verbindung, in welcher 2 Aequivalente Wasserstoff gegen 2 Aequivalente Brom ausgewechselt worden sind, und welche ebenfalls krystallisirt aber um so viel schwerer löslich ist, als die erstere, dass beide durch Krystallisation geschieden werden können. Man wäscht das Product zuerst mit kaltem und schwachen Spiritus, um es von Bromwasserstoffsäure zu befreien, und dann löst man es in concentrirtem siedenden Alkohol auf, worauf beim Erkalten Krystalle von der höheren Bromverbindung daraus anschiessen, von denen noch mehr erhalten werde, wenn man den Alkohol zur Hälfte abdunstet und den Rückstand der freiwilligen Verdunstung überlässt. Wenn sich dann keine glänzende Krystallblätter von der höheren Bromverbindung mehr absetzen, so giesst man die Mutterlauge davon ab und überlässt sie sich selbst, worauf dann die niedrigere Bromverbindung allmälig daraus anschiesst. Die Krystalle werden dadurch gereinigt, dass man sie in wenigem siedenden Alkohol bis zur Sättigung auflöst und beim Erkalten daraus wieder anschiessen lässt. Cahours nennt sie *Salicylate de methylène monobromé*; wir wollen sie *brom-spirylsaures Methyloxyd* nennen.

Es schiesst in feinen nadelförmigen, seideglänzenden Krystallen an, welche eigenthümlich ätherartig riechen, bei + 55° schmelzen und in stärkerer Hitze sublimirt werden können, wobei sich aber immer ein wenig davon zersetzt. Es ist unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Alkohol und Aether. Es gibt mit Basen Salze, gleichwie das nicht Brom-haltige spirylsaure Methyl-

oxyd, und beim Erhitzen mit Kali im Ueberschuss gibt es Holzalkohol und bromspirylsaures Kali, aus dem die Bromspirylsäure durch Säuren abgeschieden wird. Von kaustischem Ammoniak wird es allmälig aufgelöst und bildet damit ein bromhaltiges Amid, welches beim Sättigen des Ammoniaks mit einer Säure in weissen Flocken niederfällt, die sich in Alkohol auflösen und beim Verdunsten des Alkohols daraus krystallisiren. Wird aber die Lösung destillirt, so geht zuerst der Ueberschuss an Ammoniak weg, und darauf folgt eine schwefelgelbe Masse, welche in der Vorlage krystallisirt, und welche das Amid der bromfreien Spirylsäure ist $= NH^2 + C^{14}H^{10}O^4$.

Die höhere Bromverbindung wird allein erhalten, wenn man den Aether mit Brom im Ueberschuss behandelt, wodurch darin 2 Aequivalente Wasserstoff gegen 2 Aequivalente Brom ausgewechselt werden. Wie lange man hierauf auch einen Ueberschuss an Brom im Sonnenschein darauf wirken lässt, so geht die Auswechselung nicht weiter. Cahours nennt sie *Salicylate de methylène bibromé*, *bibromspirylsaures Methyloxyd.*

Diese Aetherart wird von Brom und von Wasserstoffsäure wie die vorhergehende gereinigt und aus Alkohol krystallisirt erhalten. Beim Erkalten schiesst sie daraus in glänzenden Blättern an, aber bei freiwilliger Verdunstung in Prismen, welche, wenn sie einen Ueberschuss an Brom enthalten, einen Stich ins Gelbe haben. Sie schmilzt bei + 100° und sublimirt sich in etwas höherer Temperatur, ohne alle Zersetzung. Sie ist unlöslich in Wasser, auflöslich in Alkohol und Aether. Sie verhält sich gegen Alkalien und Am-

moniak wie die vorhergehende, und in allen dadurch entstandenen Verbindungen ist 1 Aequivalent Wasserstoff weniger und 1 Aequivalent Brom mehr enthalten, als in denen von der vorhergehenden.

Die procentische Zusammensetzung dieser Aetherarten ist:

	1.			2.		
	Gefund.	At.	Berechn.	Gefund.	At.	Berechn.
Kohlenstoff	41,78	16	41,91	31,19	16	31,36
Wasserstoff	3,11	14	3,05	1,98	12	1,96
Brom	34,30	2	34,06	51,44	4	50,98
Sauerstoff	20,81	6	20,98	15,39	6	15,70

$= C^2H^6O + C^{14}H^8Br^2O^6$. $= C^2H^6O + C^{14}H^6Br^4O^6$.

Chlorspirylsaures Methyloxyd.

Das spirylsaure Methyloxyd gibt mit Chlor entsprechende Verbindungen; aber da die erstere schwierig vollkommen rein von spirylsaurem Methyloxyd zu erhalten ist, so machte Cahours das bichlorspirylsaure Methyloxyd hauptsächlich zum Gegenstande seiner Untersuchung, besonders da ein Ueberschuss an Chlorgas, selbst im lange fortgesetzten Sonnenschein, auch nicht mehr als 2 Aequivalente Wasserstoff gegen Chlor auswechselt.

Das letztere von diesen schiesst aus Alkohol in langen, prismatischen Nadeln an, die bei einem Ueberschuss an Chlor einen Stich ins Gelbe haben, die aber durch Umkrystallisirungen farblos werden. Es schmilzt bei + 100° und sublimirt sich darüber hinaus unverändert. Es ist unlöslich in Wasser, auflöslich in Alkohol und Aether, und verhält sich gegen Alkalien und Ammoniak den Bromverbindungen völlig analog. Es besteht aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	43,41	16	43,24
Wasserstoff	2,98	12	2,70
Chlor	32,15	4	32,40
Sauerstoff	21,46	6	21,66

$= C^2H^6O + C^{14}H^6Cl^4O^5$.

Cahours bezeichnet es als eine grosse Sonderbarkeit, dass weder Brom noch Chlor mehr als 2 Aequivalente Wasserstoff auswechseln, und fügt hinzu, dass man annehmen müsse, der Wasserstoff in einem organischen Molekul müsse in einem ungleichen Zustande enthalten sein, in welchem er eine verschiedene Neigung habe ausgewechselt zu werden.

In Folge der dargelegten tiefer eingreifenden Veränderungen mehrerer Aetherarten durch Chlor, z. B. des essigsauren Aethyloxyds, hatte er eine grössere Ausdehnung der Auswechselung als möglich erwartet; aber wenn die Erklärung, welche ich im Vorhergehenden, S. 485, über die Auswechselung des Wasserstoffs gegen Brom in der spiryligen Säure gegeben habe, eine richtige Ansicht enthält, so ist hier das Räthsel gelöst.

Die Spirylsäure ist eine gepaarte Säure, verbunden mit 2 Atomen $\text{C̶H} = C^{10}H^6O^5 + 2\text{C̶H}$. Die Säure darin kann Brenzschleimsäure sein, indem sie deren Zusammensetzung hat, und welcher die Spirylsäure auch in vielen ihrer Eigenschaften ähnlich ist. Die Salzbilder wechseln den Wasserstoff entweder in dem einen oder in beiden Atomen von dem Paarling aus, und das eigentlich Saure in der Verbindung behält alle seine Eigenschaften als Säure. Die Erklärung weist die Richtigkeit von Cahours' Schluss aus, dass

der Wasserstoff in der Säure in zwei verschiedenen Zuständen enthalten sein müsse. Sie ist ausserdem einfach und klar. Ob sie im Uebrigen richtig ist, muss die Zukunft ausweisen.

Anilsalpetersaures Methyloxyd.

Wird spirylsaures Aethyloxyd mit rauchender Salpetersäure behandelt, während man das Gefäss von Aussem abkühlt, so erhitzt es sich sehr stark, aber es entwickelt sich dabei nur wenig Gas, und die Masse erstarrt bald nachher krystallinisch. Das neue Product ist anilsalpetersaures Methyloxyd. Es wird in siedendem Wasser geschmolzen, um daraus freie Salpetersäure auszuziehen, und dann wird es einige Male in Alkohol aufgelöst und daraus krystallisirt. Es bildet dann äusserst feine, gelbliche Nadeln, schmilzt zwischen + 88° und 90°, und kann mit Vorsicht unverändert sublimirt werden. Es löst sich nicht in kaltem Wasser, schmilzt in siedendem und das erkaltende Wasser setzt einige Krystalle davon ab. Es löst sich sehr in siedendem Alkohol auf und die Lösung erstarrt beim Erkalten, wenn sie gesättigt war. Es ist unlöslich in Ammoniak, aber auflöslich in kaustischem Kali. Cahours glaubt, dass es damit Salze bilde, die er aber nicht untersucht hat. Durch Kochen damit wird es zersetzt, indem Holzalkohol abgeschieden und anilsalpetersaures Kali in der Flüssigkeit gebildet wird. Durch fortgesetzte Einwirkung wird es in ein Gemenge von anilsalpetersaurem und pikrinsalpetersaurem Methyloxyd und zuletzt in Pikrinsalpetersäure verwandelt. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	48,63	16	48,69
Wasserstoff	3,60	14	3,54
Stickstoff	7,27	2	7,18
Sauerstoff	40,50	10	40,59

$= C^2H^6O\ddot{N} + C^{14}H^8O^4$.

Wird es in einem wohlverschlossenen Gefässe lange Zeit mit starkem kaustischem Ammoniak digerirt, so löst es sich allmälig, worauf aber 2 bis 3 Wochen hingehen. Die Lösung wird brandgelb und setzt, wenn man sie verdunstet, an den Rändern eine brandgelbe Masse ab, welche in Wasser auflöslich ist, besonders wenn dieses freies Ammoniak enthält. Wird das Ammoniak mit einer Säure gesättigt, so scheiden sich gelbe Flocken daraus ab, die aus einer Lösung in Alkohol in kleinen, gelben, glänzenden Krystallen erhalten werden können, welche sich partiell sublimiren lassen. Sie lösen sich in Alkali auf und werden daraus durch Säuren unverändert wieder abgeschieden. Selbst siedendes Wasser löst sie auf, aber am besten lösen sie sich in Alkohol und Aether auf. Die Lösung in Wasser wird durch Eisensalze kirschroth. Beim Kochen mit kaustischem Kali geben sie Ammoniak, indem sich das Kali mit der Anilsalpetersäure vereinigt. Sie wurden zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	45,90	14	46,15
Wasserstoff	3,44	12	3,29
Stickstoff	15,31	4	15,38
Sauerstoff	35,35	8	35,18

$= NH^2\ddot{N} + C^{14}H^8O^4$. Sie wären demnach das

erste Beispiel von einem Amid der Salpetersäure, wiewohl hier gepaart.

Spirylsaures Methyloxyd mit fixen alkalischen Basen.

Wird spirylsaures Methyloxyd mit kaustischer Baryterde destillirt, so erhält man ein flüchtiges Oel, welches mit Anisol identisch ist, von dem weiter unten bei der trocknen Destillation der anissauren Salze die Rede sein soll.

Bernsteinsaures Methyloxyd.

Fehling *) hat bernsteinsaures Methyloxyd durch Einleiten von Salzsäuregas in eine heisse Lösung von Bernsteinsäure in Holzalkohol hervorgebracht.

Es schiesst unter + 16° in Krystallen an, schmilzt bei + 20° und erkaltet dann auf + 16°, ehe es wieder erstarrt. Specif. Gewicht = 1,1179 bei + 20°. Siedepunkt = + 198°. Specif. Gewicht in Gasform = 5,24, und nach der Rechnung bei einer Condensation zu 2 Vol. = 5,077. Es ist fast nicht löslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol und Aether. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus (C = 75,83):

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	49,51	6	49,79
Wasserstoff	6,75	10	6,77
Sauerstoff	43,74	4	43,44

$= C^2H^6O + C^4H^4O^3$.

Naphtalin. Metamorphosenproducte desselben.

Ich führte im Jahresberichte 1836, S. 437 an, dass wenn man Naphtalinchlorür = $C^{10}H^8Cl$ mit einer starken Lauge von kaustischem Kali der trocknen Destillation unterwirft, aus 2 At. Chlorür 1 At. Chlorkalium, 1 At. Wasser und 1 At. von einem neuen Körper + $C^{20}H^{14}Cl$ entstehen, welcher letzterer ein flüchtiges Oel bildet, das

*) Ann. d. Chem. und Pharm. XLIX, 195.

Laurent Chloronaphtalas genannt hat. Mit diesem Körper hat Zinin *) einige neue Versuche angestellt. Derselbe hat gefunden, dass er sich, wenn man ihn mit seinem doppelten Volum concentrirter Schwefelsäure vermischt und in einem Oelbade bis nahe zu + 140° erhitzt, damit vereinigt zu einem durchsichtigen, bräunlichen Liquidum, welches eine gepaarte Dithionsäure ist. Diese Verbindung erhält sich klar, wenn sie erkaltet; wird aber ein wenig Wasser hinzugefügt, so erstarrt sie zu einem butterähnlichen, weissen Körper, der auf einem trocknen Ziegelsteine von dem grössten Theile freier Schwefelsäure befreit werden kann. Die darauf zurückbleibende weisse Masse ist sowohl in Wasser als auch in Alkohol auflöslich. Sie schmilzt leicht zu einem bräunlichen Liquidum, welches durch stärkeres Erhitzen zersetzt wird und dabei einen naphtalinartigen Geruch entwickelt. Sie schmeckt säuerlich bitter und zusammenziehend.

Mit Baryterde bildet diese Säure ein in Wasser lösliches Salz, welches in mikroscopischen Nadeln anschiesst und eine matte weisse Farbe hat. Dieses Salz wurde bei + 150° getrocknet und analysirt. Es besteht aus (C = 75,00):

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	38,77	20	38,69
Wasserstoff	2,13	12	1,93
Chlor	11,18	2	11,41
Schwefel	10,31	2	10,37
Sauerstoff	11,95	5	10,92
Baryterde	25,66	1	25,68

$= \mathrm{Ba}\ddot{\bar{\mathrm{S}}} + C^{20}H^{12}Cl^{2}$.

*) Journ. f. pract. Chem. XXXIII, 36.

Das *Kalisalz* dieser Säure ist schwer löslich, sowohl in Wasser als auch in Alkohol, und wird in Gestalt eines matten weissen Pulvers erhalten.

Das *Ammoniumoxydsalz* dagegen ist leicht löslich und wird nicht krystallisirt erhalten. Es gibt mit schwefelsaurem Eisenoxydul einen weissen, käseähnlichen, mit salpetersaurem Bleioxyd einen weissen, pulverförmigen, in Wasser wenig auflöslichen, und mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen, käseähnlichen Niederschlag. Mit Kupferoxyd gibt die Säure ein bläuliches, leicht lösliches Salz.

Mit Laurent's Chloronaphtalèse = $C^{20}H^{12}Cl^{2}$ (Jahresbericht 1837, S. 352) bekam Zinin unter denselben Umständen eine, der vorhergehenden Säure in den Eigenschaften ähnliche gepaarte Dithionsäure, deren Barytsalz zusammengesetzt gefunden wurde aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	34,92	20	34,82
Wasserstoff	1,49	10	1,45
Chlor	20,57	4	20,55
Schwefel	9,59	2	9,34
Sauerstoff	11,36	5	11,63
Baryt	22,07	1	22,21

$= \dot{B}a\ddot{\ddot{S}} + C^{20}H^{10}Cl^{2}$.

Die Salze dieser Säure von Kali und von Baryt sind schwerlöslich und geben beide feine weisse, silberglänzende Nadeln. Das Ammoniumoxydsalz ist leicht löslich. Das Silbersalz ist schwer löslich und wird in glänzenden Blättern krystallisirt erhalten. Diese Säuren haben keine Namen erhalten. Sie entstehen dadurch, dass

Aequivalent Wasserstoff aus der Chlorverbindung sich auf Kosten der Schwefelsäure oxydirt, wodurch die Dithionsäure gebildet wird, und sie assen voraussehen, dass die Reihe von Chlorüen mit zusammengesetztem Radical, welche aus len Chlorverbindungen des Naphtalins auf verchiedene Weise hervorgebracht werden, ähnliche gepaarte Dithionsäuren bilden werden.

Destillations-Producte der Chinasäure.

Ich führte im Jahresberichte 1844, S. 348, n der Kürze einige Untersuchungen von Wöhler iber die Metamorphosen-Producte des Chinons n. Die darüber angestellten Versuche sind nun ausführlich mitgetheilt worden *).

Wird Chinasäure der trocknen Destillation unterworfen, so fängt sie bei + 280° an, unter fortwährendem Sieden gelb und braun zu werden, indem sich Wasser und ein mit blassblauer Flamme verbrennendes Gas entwickeln. Darauf zeigt sich in dem Halse der Retorte ein Sublimat von gelben langen Nadeln, welche allmälig schmelzen und in ölartigen Streifen in die Vorlage hinabfliessen, worin das Destillat zu einer körnigen, blassgelben, undurchsichtigen Masse erstarrt. Der Rückstand in der Retorte wird zuletzt schwarzbraun und er bläht sich so auf, dass die Destillation nicht weiter fortgesetzt werden kann, ohne dass die Masse übergeht. Das Destillat enthält Benzoësäure, spirylige Säure, Karbolsäure (Laurent's Acide phenique oder Phenylsäure), Benzol und als Hauptproduct einen noch nicht bekannt gewesenen krystallisirenden, farblosen Körper, welchen Wöhler *farbloses Hydrochinon* nennt.

---

*) Ann. der Chem. u. Pharm. LI, 145.

Beim Kochen des Destillats mit sehr wenig Wasser bleibt eine theerähnliche Masse zurück, die abfiltrirt wird. Die Lösung setzt Benzoësäure ab, welche beim Erkalten anskrystallisirte und durch ihre Verhältnisse erkannt wurde, und welche ausserdem durch Bestimmung ihrer Zusammensetzung durch eine Verbrennungs-Analyse ausser Zweifel gesetzt wurde. Die Mutterlauge roch brenzlich und schmeckte süss. Sie wurde destillirt und die Destillation fortgesetzt, so lange das Uebergehende milchig war und süss und brennend schmeckte. Daraus hatte sich ein Oel abgesetzt. Das Destillat wurde mit Kalihydrat vermischt, welches das Oel grösstentheils auflöste, und dann destillirt, so lange ein flüchtiges Oel mit dem Wasser überging. Dieses Oel war Benzol.

Die in der Retorte zurückgebliebene braune Kalilösung wurde mit Schwefelsäure gesättigt, wodurch sie milchig wurde, und dann destillirt, so lange das Uebergehende milchig war. Beim Erwärmen wurde das Destillat klar. Es wurde mit essigsaurem Bleioxyd gefällt, welches einen blassgelben, käseähnlichen Niederschlag gab, gemengt aus karbolsaurem und spiryligsaurem Bleioxyd, von welchem letzteren er seine gelbe Farbe hatte; aus der abfiltrirten Flüssigkeit fällte kaustisches Ammoniak basisches karbolsaures Bleioxyd farblos.

Was bei dem Abdestilliren dieser öläbnlichen Säuren in der Retorte zurückgeblieben war, setzte beim Erkalten ein wenig krystallisirte Benzoësäure ab und die davon abgegossene Flüssigkeit trübte sich beim Verdünnen mit Wasser und setzte eine braune schmierige Masse ab, die abfiltrirt wurde. Aus der klaren Flüssigkeit wurde durch

Verdunsten eine bedeutende Menge von einem in langen Prismen krystallisirenden Körper erhalten, der nach dem Reinigen durch Umkrystallisirung farbloses Hydrochinon war.

Chinon.

Für das Studium dieses Körpers war es erforderlich, Kenntniss von dem Chinon zu nehmen, dessen Bereitung daher von Wöhler genauer angegeben wird. 1 Th. Chinasäure wird mit 4 Th. Braunstein und 1 Th. Schwefelsäure, die mit der Hälfte ihres Gewichts Wasser vorher verdünnt worden ist, vermischt, in einem Gefässe, welches sehr geräumig sein muss, um ein Uebersteigen der Masse zu vermeiden, indem diese grosse Neigung hat, sich aufzublähen und überzugehen. Mehr als 100 Grammen Chinasäure kann man nicht wohl auf ein Mal nehmen. Man kann den Versuch auch mit weniger reinem chinasaurem Kalk ausführen, wenn die Quantität der Schwefelsäure danach regulirt wird. Man legt dann einige Kohlen unter, und so bald die Reaction anfängt, werden sie wieder weggenommen, weil die Masse sich dann von selbst hinreichend heiss erhält. Das Destillat wird durch ein mehrere Fuss langes Rohr geleitet und in einem darunter gestellten Glaskolben aufgefangen; beide müssen gut abgekühlt werden. Das Chinon krystallisirt grösstentheils in dem Rohre, während eine Lösung davon in Wasser mit freier Ameisensäure in den Kolben hinabfliesst.

Mit dieser letzteren Flüssigkeit spült man die Krystalle aus dem Rohre auf ein Filtrum, wäscht sie darauf mit ein wenig kaltem Wasser ab, und trocknet sie im luftleeren Raume über Chlorcalcium.

Zu dem was Woskresensky darüber ange-



geben hat, fügt **Wöhler** noch hinzu: Es hat eine grössere Neigung zu krystallisiren, als irgend ein anderer Körper. Bei der Sublimation selbst kleiner Quantitäten erhält man es häufig in zolllangen, durchsichtigen, gelben Krystallen. Es schmilzt leicht und krystallisirt beim Erkalten. Es löst sich in siedendem Wasser in Menge mit gelbrother Farbe auf und schiesst daraus beim Erkalten in langen Prismen an, die aber eine weniger rein gelbe Farbe haben und weniger durchsichtig sind, als die sublimirten. Dies hängt von der grossen Neigung des Chinons ab, in Auflösung zerstört zu werden. Es verwandelt sich nämlich allmälig in einem schwarzbraunen, huminartigen Körper. Seine Auflösung färbt die Haut braun und diese Färbung lässt sich nicht wegwaschen. Es ist so flüchtig, dass es sich wie Campher von einer Seite der Flasche auf die andere sublimiren lässt. Sein starker, Nase und Augen reizender Geruch lässt in der Nase ein Gefühl zurück, welches dem von Jod nicht unähnlich ist.

Woskresensky hatte es aus C^5H^2O zusammengesetzt gefunden, aber alle Analysen gaben mehr Kohlenstoff, als dieser Formel entspricht, indem diese nicht mehr als 66,7 Proc. davon voraussetzt, wenn sie nach corrigirten Atomgewichten berechnet wird. **Wöhler's** Analyse stimmt mit der von **Woskresensky**, berechnet nach corrigirten Atomgewichten, überein, und gab:

	Gefunden		At.	Berechnet
	Woskres.	Wöhler		
Kohlenstoff	67,09	67,37	25	67,61
Wasserstoff	3,70	3,70	16	3,59
Sauerstoff	29,21	28,93	8	28,80,



$= C^{25}H^{16}O^{8}$, wonach es also klar wird, dass die Zusammensetzung nicht so einfach ist, als Waskresensky angenommen hatte.

Farbloses Hydrochinon.

Das farblose Hydrochinon entsteht aus dem Chinon durch Hinzufügung von Wasserstoff, ganz auf dieselbe Weise, wie z. B. Indenoxydul (Indigblau) durch Aufnahme von Wasserstoff aus anderen Körpern in Isatinoxydul (reducirten Indigo) verwandelt wird.

Es entsteht, wenn man eine concentrirte Lösung von Chinon mit Iodwasserstoffsäure vermischt, oder wenn man in dieselbe Tellurwasserstoffgas hineinleitet. In dem ersteren Falle wird Iod frei und in dem letzteren schlägt sich Tellur nieder, und in beiden Fällen erhält man das Hydrochinon nach dem Verdunsten angeschossen. Phosphorwasserstoffgas und Arsenikwasserstoffgas werden nicht dadurch zersetzt. Am wenigsten kostbar erhält man es jedoch, wenn man in eine Lösung von Chinon, worin man ausserdem Chinon aufgeschlämmt haben kann, schwefligsaures Gas einleitet, bis die Lösung farblos und alles Chinon aufgelöst worden ist. Die schweflige Säure vereinigt sich mit Sauerstoff aus dem Wasser und das Chinon mit dessen Wasserstoff. Nach dem Verdunsten schiesst das Hydrochinon aus einer durch Schwefelsäure sauren Mutterlauge an. Die Schwefelsäure wirkt zwar nicht darauf ein, aber es ist nichts leichter, als diese Säure vor der Verdunstung aus der Flüssigkeit wegzunehmen, wenn man sie mit ein wenig fein geriebenem kohlensauren Baryt behandelt. Werden dagegen trocknes schwefligsaures Gas und festes Chinon mit

einander in Berührung gelassen, so findet keine Einwirkung statt.

Das Hydrochinon schiesst in durchsichtigen, regelmässigen, sechsseitigen, an den Enden schief abgestumpften Prismen an. Es hat keinen Geruch, schmeckt süsslich, schmilzt leicht und erstarrt krystallinisch. Versucht man es in einem Glasrohr zu sublimiren, so kriecht es dem Glase entlang; aber zwischen zwei Schalen sublimirt es sich in glänzenden Blättern, ähnlich wie Benzoësäure. Bei zu starker Erhitzung fängt es an sich zu zersetzen in Chinon und in grünes Hydrochinon.

Es löst sich leicht in Wasser und in Alkohol, in der Wärme bedeutend mehr. Vermischt man die Lösung mit Ammoniak, so färbt sie sich augenblicklich von oben nach unten hin braunroth, und wird die Lösung dann verdunstet, so ist das Hydrochinon zerstört mit Zurücklassung von einem huminähnlichen Körper. Vermischt man die Lösung mit essigsaurem Bleioxyd, so entsteht nicht eher ein Niederschlag, als bis man Ammoniak hinzufügt, wo sich dann eine Verbindung in voluminösen gelben Flocken abscheidet, die bald nachher zu einem gelbgrauen Pulver zusammenfallen, welches unter einem Mikroscope keine Merkmale von Krystallisation zeigt, sondern sich als aus durchsichtigen Kugeln bestehend ausweist. Die Bleiverbindung wird in der Luft beim Trocknen zersetzt, sie nimmt den Geruch nach Chinon an, wird braun und lässt, wenn man das Bleioxyd mit Salpetersäure auszieht, den huminartigen Körper zurück. Der Bleiniederschlag reducirt, wenn man ihn mit salpetersaurem Silberoxyd übergiesst,



das Silber in Metallflittern. Die Lösung von Hydrochinon wird durch essigsaures Kupferoxyd safrangelb und beim Kochen scheidet sich Kupferoxydul daraus ab, indem sich Chinon mit den Wasserdämpfen verflüchtigt. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	66,02	25	66,41
Wasserstoff	5,51	24	5,30
Sauerstoff	28,47	8	22,29.

Es enthält also 4 Aequivalente Wasserstoff mehr als das Chinon, bei einer gleichen Anzahl von Kohlenstoff- und Sauerstoff-Atomen.

Chinhydron. Grünes Hydrochinon.

Grünes Hydrochinon, welches ich zur Vermeidung der Bezeichnung der Farbe in dem Namen *Chinhydron* zu nennen vorschlage, ist eine Verbindung von Chinon mit nur 2 Aequivalenten Wasserstoff, welches erhalten wird, wenn man aus dem vorhergehenden 2 Aequivalente Wasserstoff wegnimmt. Es kann auch aus dem Chinon durch Hinzufügung von 2 Aequivalenten Wasserstoff gebildet werden, wie dies weiter unten gezeigt werden soll. In beiden Fällen färbt sich die Flüssigkeit für einen Augenblick schwarzroth, und unmittelbar darauf erfüllt sie sich mit prachtvollen, grünen, metallisch glänzenden Prismen, welche, selbst wenn man mit kleinen Quantitäten arbeitet, zolllang werden können. Es ist jedoch eine gewisse Concentration dazu erforderlich, denn wenn die Flüssigkeit zu verdünnt ist, so scheiden sie sich nicht ab, sondern sie werden zersetzt und geben den Geruch nach Chinon. Man nimmt die Krystalle auf ein Filtrum, wäscht sie ab und lässt sie trocken werden.

Aus dem Hydrochinon wird dieser Körper am sichersten gebildet, wenn man die Lösung derselben mit Eisenchlorid vermischt, welches zu Chlorür reducirt wird und ihn abscheidet. Aber er wird daraus auch erhalten, wenn man Chlorgas hineinleitet, oder wenn man Salpetersäure oder salpetersaures Silberoxyd hinzumischt, aus dem sich zugleich metallisches Silber abscheidet. Dasselbe geschieht mit saurem chromsauren Kali, wodurch es sich mit Chromoxyd gemengt niederschlägt; selbst Platinschwamm und Blutlaugenkohle veranlassen, wenn man sie, mit einer Lösung von Hydrochinon befeuchtet der Luft aussetzt, die Oxydation des Wasserstoffs und die damit verbundene Bildung der grünen Verbindung.

Aus Chinon wird es gebildet, wenn man eine gesättigte Lösung desselben mit einer gesättigten Lösung von schwefliger Säure vermischt, die nicht ganz hinreicht, dasselbe ganz zu verändern. Die schweflige Säure oxydirt sich dann zu Schwefelsäure und das Chinon nimmt Wasserstoff auf und scheidet sich damit in grünen Krystallen ab, welche durch zu viel schweflige Säure zu farblosem Hydrochinon aufgelöst werden würden. Die Ameisensäure-haltige Chinonsäure-Lösung, welche man bei der Bereitung des Chinons erhält, eignet sich zu dieser Bereitung sehr gut. Ausserdem kann es durch ein Eisenoxydulsalz oder durch ein Zinnoxydulsalz hervorgebracht werden, welche sich auf Kosten von Wasser höher oxydiren und das Chinon mit Wasserstoff verbinden, so wie auch am negativen Pole eines hydroelektrischen Stroms, wenn dieser durch eine Chinonlösung

geht, die mit ein wenig Schwefelsäure versetzt worden ist, um leitend zu werden.

Aber die merkwürdigste Art der Bildung desselben besteht darin, dass man eine Lösung von Chinon mit einer Lösung von Hydrochinon vermischt, indem dann das erstere die Hälfte von dem Wasserstoff des letzteren wegnimmt und die grünen Krystalle abgeschieden werden, ohne dass sich ein Nebenproduct bildet. Auf ähnliche Weise entsteht Chinhydron aus dem Chinon auf Kosten von Alloxantin, welches sich dadurch in Alloxan verwandelt.

Das Chinhydron ist einer der schönsten Körper, welche die organische Chemie aufzuweisen hat. Es gleicht in der Farbe und dem Glanz den grünen Federn der Colibri's oder den Flügeldecken der Goldkäfer. Die Krystalle sind schmal, aber häufig sehr lang. Die feinsten sind im Durchsehen auf dem Gesichtsfelde eines Mikroscops roth. Es besitzt einen schwachen Geruch nach Chinon und einen stechenden Geschmack. Es schmilzt leicht zu einem Liquidum und lässt sich partiell zu grünen Blättern sublimiren, aber einem Theil nach wird es dabei zersetzt, indem es Chinon gibt. Es ist wenig löslich in kaltem Wasser, aber ziemlich gut und mit braunrother Farbe in siedendem, woraus es beim Erkalten wieder anschiesst. Aber es verträgt nicht fortgesetztes Sieden, sondern es destillirt Chinon mit dem Wasser über, während eine rothbraune Lösung zurückbleibt, welche sehr viel Hydrochinon enthält. Aber sie enthält zugleich ein anderes Zersetzungsproduct, welches wahrscheinlich dem ähnlich ist, welches bei der Destillation der Chi-

nasäure erhalten wird. Es wird als eine braune theerartige Masse abgeschieden, wenn man den Rückstand in der Retorte mit Wasser verdünnt. Das Chinhydron löst sich in Alkohol und in Aether mit gelber Farbe auf, und bleibt nach deren Verdunstung krystallisirt zurück. Von Ammoniak wird es mit tief grüner Farbe aufgelöst, aber die Lösung wird, wenn sie von der Luft berührt wird, braun, und erleidet dieselbe Zerstörung wie Chinon mit Ammoniak.

Die Lösung in Ammoniak wird nicht durch essigsaures Bleioxyd niedergeschlagen, aber nach einem Zusatz von Ammoniak wird sie mit lebhaft gelbgrüner Farbe gefällt, in Berührung mit Luft sich rasch schmutzig grau färbend. Sie wird auch nicht durch salpetersaures Silberoxyd gefällt; setzt man aber noch Ammoniak hinzu, so scheidet sich reducirtes Silber ab. Von flüssiger schwefliger Säure wird es zu Hydrochinon aufgelöst. Dagegen verwandeln weder Jodwasserstoffsäure noch Tellurwasserstoff das Chinhydron in Hydrochinon.

Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	66,32	25	67,00
Wasserstoff	4,64	20	4,45
Sauerstoff	29,04	8	28,55.

Wiewohl hier der Gehalt an Kohlenstoff zu geringe ausgefallen ist, so gestattet er doch keine andere wahrscheinliche Formel, und die Uebergänge des einen dieser drei Körper in den anderen beweisen ganz deutlich, dass dabei kein anderes Element, als der Wasserstoff, in der relativen Quantität verändert wird.

Das Chinon wird durch concentrirte Salzsäure sogleich schwarzgrün; dann löst es sich mit rothbrauner Farbe darin auf; zuletzt wird die Flüssigkeit farblos und lässt nun beim Verdunsten eine strahlig krystallisirte Masse zurück, welche Wöhler *Chlorhydrochinon* nennt, die aber nach der vorgeschlagenen Nomenclatur *Chlorchinhydron* genannt werden muss. Es ist so leicht veränderlich in seiner Zusammensetzung, dass man grosse Schwierigkeit hat, dasselbe farblos und ohne jeden Stich ins Braune zu erhalten.

Chlorchinhydron.

Das Chlorchinhydron bildet farblose, strahlig vereinigte Prismen, hat einen schwachen Geruch, schmeckt süsslich und brennend, schmilzt leicht und erstarrt krystallinisch. Es kann zu weissen, glänzenden Blättern sublimirt werden, wobei es aber partiell zersetzt wird, mit Zurücklassung von Kohle, was auch bei einer Sublimation in Kohlensäuregas stattfindet. Es ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether und wird schon beim Berühren von Aetherdämpfen flüssig. Vermischt man seine Lösung in Wasser mit salpetersaurem Silberoxyd, so wird sogleich metallisches Silber reducirt, während die Flüssigkeit den Geruch nach Chinon annimmt. Eisenchlorid färbt die Lösung dunkelbraunroth, die Flüssigkeit wird trübe und setzt dunkel braunrothe Oeltropfen ab, welche sich bald nachher in schwarzgrüne Prismen verwandeln. Von kaustischem Ammoniak wird es mit tief blauer Farbe aufgelöst, welche sogleich durch Grün und Gelb in Braunroth übergeht.

Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	At.	Berechnet
Kohlenstoff	50,42	25	50,92
Wasserstoff	3,60	20	3,38
Chlor	23,82	4	24,00
Sauerstoff	22,16	8	21,70.

Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff befinden sich darin also in demselben Verhältnisse, wie im Chinhydron, und 2 Aequivalente Chlor sind hinzugekommen.

Mit Jodwasserstoffsäure bildet sich ein entsprechendes Jodchinhydron, wenn man die Jodwasserstoffsäure nicht im Ueberschuss hinzukommen lässt.

Schwefelhydrochinon.

Gleichwie die Chlorwasserstoffsäure ihr Chlor und ihren Wasserstoff mit dem Chinon vereinigt, so geschieht dieses auch mit Wasserstoffsulfid, und dadurch entstehen Verbindungen, welche Wöhler *Schwefelhydrochinon* genannt hat. Es ist schwierig, sie ungemengt von einander zu bekommen.

Braunes Schwefelhydrochinon wird erhalten, wenn man Wasserstoffsulfid in eine Lösung von Chinon in Wasser leitet. Schon die erste Blase davon färbt die Flüssigkeit um sich herum roth und in kurzer Zeit hat man einen reichlichen, flockigen, braunen Niederschlag, der sogleich abfiltrirt, gewaschen und getrocknet wird. Trocknes Chinon verändert sich nicht durch das Gas. Die neue Verbindung ist eine dunkelbraune, amorphe, pulverförmige Masse, welche geruch- und geschmacklos ist. Sie schmilzt leicht, lässt sich entzünden und entwickelt beim Verbrennen schweflige Säure. Sie löst sich in Alkohol leicht und mit tief gelbrother Farbe auf, und bleibt nach

dem Verdunsten formlos, glänzend und durchsichtig zurück. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff	53,08	52,55	25	53,35
Wasserstoff	3,39	4,05	22	3,98
Schwefel	21,12		4	22,86
Sauerstoff	22,41		7	19,90

Ist sie nach dieser Formel zusammengesetzt, so entsteht sie aus 1 At. Chinon mit 4 At. Wasserstoffsulfid, von denen sich 3 At. mit dem Chinon vereinigen, während das vierte auf die Weise zersetzt wird, dass dessen Wasserstoff 1 Atom Sauerstoff aus dem Chinon wegnimmt und damit Wasser bildet, während das Schwefelatom sich mit dem Uebrigen vereinigt.

Gelbes Schwefelhydrochinon entsteht aus dem ersteren, wenn man Schwefelwasserstoff im Ueberschuss hinzuleitet, besonders wenn die Flüssigkeit zugleich bei + 60° erhalten wird. Es wird dann bald gelb, und die Flüssigkeit sieht aus wie Schwefelmilch, so dass sie sich nicht klar filtriren lässt. Der Niederschlag zeigt sich, wenn man ihn in der Flüssigkeit unter einem Mikroscop betrachtet, aus kleinen Kugeln bestehend, die sich in beständiger Bewegung befinden (in der Brown'schen Molekular-Bewegung, gleich wie in einer schwachen Lösung von Gummigutt); wird aber ein wenig Salzsäure hinzugefügt, so gerinnt sie gleichsam, und sie kann dann filtrirt werden. Gewaschen und getrocknet ist er ein gelbes Pulver mit einem Stich ins Graue. Schmilzt bei + 100° und erstarrt dann zu einer braunen, amorphen Masse. Er löst sich etwas in sieden-

54*

dem Wasser auf und die Lösung wird beim Erkalten milchig. Beim Verdunsten findet darin eine Zersetzung statt, indem ein grüner, schwefelhaltiger Körper abgeschieden wird, während in der Flüssigkeit Hydrochinon aufgelöst bleibt. Von Alkohol, Aether und Essigsäure wird er mit rothgelber Farbe vollkommen aufgelöst. Nach dem Verdunsten bleibt es amorph zurück. Vermischt man seine Lösung in Wasser mit einer Lösung von Chinon, so schlägt sich die vorhergehende Verbindung daraus nieder.

Das gelbe Schwefelhydrochinon wird ebenfalls gebildet, wenn man Chinon mit farblosem Ammoniumsulfhydrat übergiesst. Das Gemenge erwärmt sich und das Chinon verwandelt sich in eine gelbe Masse, die sich mit rothgelber Farbe in luftfreiem, heissem Wasser auflöst und daraus durch Salzsäure abgeschieden werden kann. Es bildet sich auch aus Chinhydron in Wasser durch Wasserstoffsulfid.

Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff	49,18	49,85	25	50,30
Wasserstoff	4,37	3,60	24	4,01
Schwefel	28,09	25,52	5	26,94
Sauerstoff	18,36	21,03	7	17,75.

Es entsteht aus dem Chinon mit. 5 At. Wasserstoffsulfid, von denen eins zersetzt wird und Wasser bildet.

Wird eine Lösung von diesem Körper mit Eisenchlorid vermischt, oder leitet man Chlor bis zu einem gewissen Grade hinein, so entsteht ein brauner, flockiger Niederschlag, welcher Chlor enthält, und welcher nach dem Trocknen ein

hellgelbes Pulver bildet, welches leicht schmilzt und sich in Alkohol mit rothgelber Farbe auflöst, nach dessen Verdunstung es amorph zurückbleibt. Der Schwefelgehalt darin wurde = 20 Proc. gefunden. Wöhler nennt es *Chlorsulfochinon*.

Setzt man das Einleiten des Chlorgases in die Lösung fort, so wird der Niederschlag orangeroth, gleichwie durch Wasserstoffsulfid gefälltes Schwefelantimon, und er verändert sich dann durch überschüssiges Chlor nicht weiter. Er löst sich in Wasser mit braungelber Farbe, die Lösung röthet Lackmus, aber sie enthält keine Schwefelsäure. Alkohol löst ihn mit gelber Farbe auf, und lässt ihn beim Verdunsten amorph zurück. Beim Erhitzen schmilzt er und zersetzt sich mit einem Geruch, welcher an gewisse organische Chlorverbindungen erinnert. Die Zusammensetzung stimmte nicht recht gut mit einer Formel überein. Folgende ist approximativ die Ansicht, welche Wöhler davon gegeben hat:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	47,26	25	46,94
Wasserstoff	1,83	12	1,87
Schwefel	18,28	4	20,11
Chlor	8,92	2	11,06
Sauerstoff	23,71	8	22,02

Wöhler hat ferner gezeigt, dass Woskresensky's Chlorchinon, wenn seine Analyse nach berichtigten Atomgewichten berechnet wird, der Formel $C^{25}H^{4}Cl^{12}O^{8}$ entspricht.

Wir haben also folgende Metamorphosen-Producte:

Chinon	$C^{25}H^{16}O^{8}$
Chinhydron	$C^{25}H^{20}O^{8}$
Hydrochinon	$C^{25}H^{24}O^{8}$
Chlorchinhydron . . .	$C^{25}H^{20}O^{8}Cl^{4}$
Chlorchinon	$C^{25}H^{22}O^{7}Cl^{12}$
Braunes Sulfohydrochinon	$C^{25}H^{22}O^{7}S^{4}$
Gelbes Sulfohydrochinon	$C^{25}H^{24}O^{7}S^{5}$.

Wöhler spricht die gewiss wohl begründete Ansicht aus, dass der in dem Chinhydron und Hydrochinon hinzugekommene Wasserstoff nicht Wasserstoffverbindungen von ähnlicher Art, wie die Wasserstoffsäuren sind, gebildet habe, und er betrachtet die drei ersten Körper als Oxyde von den Radicalen $C^{25}H^{16}$, $C^{25}H^{20}$ und $C^{25}H^{24}$.

Es ist allerdings noch all zu frühzeitig, für diese Verbindungen rationelle Formeln aufzustellen, wofern man dies nicht nach metaleptischen Principien thun will, nach denen man die Anzahl der Atome einen Typus nennt, und nach welchen man dann bei einer gleichen Anzahl von Atomen, d. h. bei den gleichen Typen, den einen Grundstoff die Rolle des anderen spielen lässt, oder in dem Falle, wo die Anzahl der Atome ungleich wird, mehrere Grundstoffe zu einem zusammengesetzten Atom zusammenwirft, welches dann wie ein einfaches Atom gilt und dieselbe Rolle spielt, wie ein einfacher Körper. Aber diese Art, sich durch Phantasiegebilde zu Theorien zu verhelfen, wird einst in der Geschichte der Chemie unter die zahlreichen Verwirrungen im Bereiche der theoretischen Ansichten verwiesen werden. Auch hat Wöhler davon keine Anwendung gemacht.

Inzwischen kann es nicht aus dem Wege liegen,

en Gegenstand in Betrachtung zu ziehen. Wir vissen jetzt mit einiger Zuverlässigkeit, dass viele rganische Körper, welche ein einziger zu sein cheinen, doch aus zwei oder mehreren zusammengesetzten Körpern bestehen, aber nicht auf lie Weise, dass einer von ihnen durch einen anleren ausgewechselt werden kann, sondern in der Art, dass wenn es glückt, den einen zu zerstören oder umzusetzen, der andere frei oder erkennbar wird. Diese Vereinigungsart ist ganz dieselbe, wie die Verbindung einer Säure mit ihrem Paarling, und wir können daraus den Schluss ziehen, dass gepaarte Verbindungen existiren, selbst wenn keiner der Bestandtheile entschiedene elektropositive oder elektronegative Eigenschaften besitzt. Aber wir haben keine directen Auswege, um zu entdecken, wann dieses der Fall ist. Wir haben im Vorhergehenden dieses Berichts mehrere Beispiele von Säuren gehabt, bei denen sich in dem Paarlinge aller Wahrscheinlichkeit nach der Wasserstoff gegen Chlor auswechseln lässt, während er sich in der Säure erhält, und vor allen will ich an das Beispiel von den gepaarten Dithionsäuren von Kolbe erinnern, bei denen diese Auswechselung positiv dargelegt worden ist. Es erscheint dann möglich, vermittelst der Substitution von Wasserstoff durch Chlor, wenigstens in vielen, wiewohl gewiss nicht in allen Fällen, einen Leitfaden für die Entdeckung zu erhalten, ob eine Verbindung gepaart ist, wobei der Wasserstoff durch Chlor in dem Paarlinge, aber nicht in dem anderen Körper substituirt wird. Es kann daraus jedoch nichts anderes geschlossen werden, als die Existenz eines Paarlings; aber selten wird es möglich, da-

durch einen Begriff von der Zusammensetzung des Paarlings zu erhalten. Wenden wir nun diese Probabilitäten, welche bis auf Weiteres als nichts anderes als blosse Wahrscheinlichkeiten angesehen werden dürfen, auf das Chinon an, so folgt aus der Zusammensetzung des Chlorchinons, dass das Chinon einen Paarling enthalten muss, in welchem 12 Atome Chlor enthalten sind, aber welche Anzahl von Kohlenstoffatomen denselben entspricht, lässt sich nicht einsehen. Aus der Zusammensetzung des Chlorchinhydrons zeigt es sich, dass diese Anzahl von Wasseratomen in 3 Atomen vertheilt sein muss, von denen in dem Chlorchinhydron das eine in eine entsprechende Chlorverbindung verwandelt worden sein muss. Dass der Zuschuss von Wasserstoff, welchen das Chinon aufnimmt, nicht dem Paarlinge angehört, sondern, wie Wöhler vermuthet, dem Radicale in dem oxydirten Körper, scheint aus der Anzahl von Wasserstoffatomen zu folgen, welche mit dem Chinon das Chinhydron bilden, so wie auch aus der Vergleichung mit Indénoxydul und Isaténoxydul, welches erstere durch Zutritt von Wasserstoff zu dem Radical in das letztere übergeht.

In Betreff des oxydirten Körpers im Chinon, so scheint der Einfluss von Wasserstoffsulfid auszuweisen, dass er ein Oxyd mit 7 At. Sauerstoff enthält, und ein anderes mit 1 At. Sauerstoff, in dem letzterer durch das Wasserstoffsulfid gegen Schwefel ausgewechselt wird, und dass dann in dem Maasse, wie ein oder beide Radicale mehr Wasserstoff aufnehmen, dieses Sulfuretum zu einem 4 oder 5 At. Schwefel enthaltenden wird. In-

zwischen kann sich dieses auch noch ganz anders verhalten, und das Angeführte zeigt nur, wie unmöglich es ist, schon jetzt die rationelle Zusammensetzung dieser Körper zu bestimmen, und die Nothwendigkeit, uns noch mit der empirischen zu begnügen. Einmal, so hoffe ich, soll der Schlüssel zu dem Räthsel der Substitutionen gefunden werden und das richtige Verhältniss klar in die Augen fallen.

Bildung des Chloranils.

Hofmann *) hat verschiedene neue Bereitungsmethoden für das Chloranil angegeben, diesen in Betreff seiner Zusammensetzung höchst interessanten Körper, welcher von Erdmann entdeckt wurde (Jahresbericht 1842, S. 379), welcher aus $C^6Cl^4O^3$ oder aus $C^3Cl^2 + C^3O^2$ besteht, und welcher bei der Behandlung mit Alkali 1 Aequivalent Chlor gegen 1 At. Sauerstoff auswechselt, zu einer Säure $= C^6Cl^2O^5$ (welche sein kann $= C^2Cl^2 + C^4O^5$, d. h. Mellithsäure, gepaart mit Kohlensubchlorür, oder $= C^2Cl + CO^3$, d. h. Oxalsäure, gepaart mit einem noch niedrigeren Kohlensubchlorür, was sich natürlicherweise noch nicht bestimmen lässt). Die Säure ist ebenfalls von Erdmann entdeckt worden, und sie gibt violett rothe Salze. — Hofmann hat Fritzsche's Vorschrift angewandt, Chloranil aus Anil hervorzubringen, darin bestehend, dass man dieses mit Salzsäure behandelt, indem man fein geriebenes chlorsaures Kali in kleinen Portionen nach einander hinzugesetzt, und er hat im Allgemeinen auf das Gemenge von Salzsäure und chlorsaurem Kali als ein sehr wirksames Mittel

*) Ann. d. Ch. u. Pharm. LII, 52.



für die Metamorphose organischer Körper durch Oxydation aufmerksam gemacht.

Hofmann fand, dass das Chloranil erhalten wird, 1) wenn man Steinkohlentheer mit Wasser kocht, welches Anil und Phenylsäure (Runge's Karbolsäure) auflöst, und die siedende Lösung mit Salzsäure und chlorsaurem Kali behandelt. Man vermischt die siedende Lösung zuerst mit der Salzsäure und dann mit dem chlorsauren Kali in kleinen Portionen nach einander, wodurch sich dann allmälig das Chloranil bildet und in gelben Krystallschuppen abscheidet. 2) Die Phenylsäure $= C^{12}H^{12}O^{2}$ allein wird, wenn man sie in einer Porcellanschale mit starker Salzsäure übergiesst, und dann Krystallblätter von chlorsaurem Kali allmälig hineinwirft, unter einer heftigen Reaction verwandelt, indem die ölähnliche Phenylsäure zuerst rothbraun und dick wird und darauf allmälig zu einem Haufwerk von Krystallschuppen, welche Chloranil sind. Dies geschieht nicht rasch, und wiewohl es durch gelinde Wärme beschleunigt werden kann, so darf dies doch nicht eher als gegen das Ende geschehen, weil in Folge des gebildeten Chloroxyduls leicht Explosionen entstehen. Mit einer Lösung der Phenylsäure in Alkohol geschieht dies allerdings rascher, aber es ist dann mehr chlorsaures Kali erforderlich, welches den Alkohol in Essigsäure verwandelt, und dabei häufigere und gewaltsamere Explosionen veranlasst. Gerade wegen dieser Explosionen muss der Versuch immer in einer offenen Schale ausgeführt werden.

Chlorindoptensäure dabei als Nebenproduct.

Der Bildung des Chloranils durch Anwendung von Phenylsäure geht ein Zwischenglied voraus, welches



zuerst gebildet wird, und welches mit dem Chloranil gemengt erhalten wird, wenn man die Operation früher unterbricht, ehe alles in Chloranil verwandelt worden ist. Man erhält eine rothe, zähe Masse, gemengt mit Krystallen. Behandelt man diese mit Alkohol, so bleibt das Chloranilin zurück, und wird die Alkohollösung bis zur Trockne abdestillirt und der trockne Rückstand dann weiter erhitzt, so geht zuerst viele Salzsäure weg und darauf folgt Chlorindoptensäure (Jahresb. 1842, S. 376) in Gestalt eines dünnen rothen Oels, welches meistens in der Vorlage erstarrt, und welche auf diese Weise in grosser Menge bereitet werden kann. — Es versteht sich von selbst, dass diese Säure durch weitere Behandlung mit Salzsäure und chlorsaurem Kali in Chloranil verwandelt werden kann. Wie diese Metamorphosen geschehen, liegt so klar vor Augen, dass es darüber keiner besonderen Darstellung bedarf.

3) Anthranilsäure, Anilsalpetersäure und Pikrinsalpetersäure werden bei einer ähnlichen Behandlung ebenfalls in Chloranil verwandelt. 4) Salicin wird auf gleiche Weise verwandelt, aber man darf es nicht zuerst mit Salzsäure behandeln, indem dadurch Saliretin entsteht, welches nicht diese Metamorphose erleidet, sondern man muss in einer siedenden Lösung von Salicin chlorsaures Kali auflösen, und dann Salzsäure in kleinen Portionen hinzusetzen. Die Flüssigkeit nimmt sogleich eine tief pomeranzengelbe Farbe an, nach einigen Augenblicken entsteht eine heftige Reaction, bei der sich Kohlensäuregas, Chlor oder dessen Oxyde entwickeln, während sich die Oberfläche der Flüssigkeit mit einer dicken Schicht

von Krystallschuppen des Chloranils bedeckt. Auch spirylige Säure gibt Chloranil, aber weder Benzoësäure, Zimmetsäure, Tonkastearopten, Bittermandelöl, Phloridzin noch Phloretin veranlassen die Bildung desselben. 5) Chinon gibt mit der grössten Leichtigkeit Chloranil. 6) Isatin, Chlorisatin und Bichlorisatin werden nach der angeführten Methode mit äusserster Leichtigkeit und in wenigen Minuten in Chloranil verwandelt. Da sich nun diese Verbindung und die durch Alkali daraus entstehende Säure in einiger Menge aus weniger kostbaren Materialien und ohne lange Umwege hervorbringen lässt, so mache ich die Chemiker auf diese Art von Verbindungen zu weiter ausgeführten Untersuchungen aufmerksam, weil es klar ist, dass sie, in Verbindung mit den im Vorhergehenden angeführten gepaarten Dithionsäuren von Kolbe, uns ziemlich geraden Weg zur Auflösung der Probleme der Metalepsie führen werden.

Chloranilammon.

Erdmann hatte, wie angeführt wurde gefunden, dass wenn man das Chloranil mit einem Alkali behandelt, 1 Aequivalent Chlor gegen 1 At. Sauerstoff ausgewechselt wird zu $= C^6Cl^2O^3$, welches eine Säure bildet, die er Chloranilsäure nennt. Ist das Alkali Ammoniak, so erhält man das Salz derselben Säure mit Ammoniumoxyd krystallisirt mit 3 Atomen Wasser $= \dot{N}H^4C^6Cl^2O^3 + 3\dot{H}$, ganz analog den Verbindungen dieser Säure mit anderen Basen. Erdmann fand ferner, dass wenn man eine sehr concentrirte Auflösung von diesem Salz mit Schwefelsäure oder mit starker Salzsäure vermischt, sich schwarze,

diamantglänzende Krystallnadeln von einem anderen Salze abscheiden, welches die Zusammensetzung hatte $= NH^3 + 2C^6Cl^2O^3$, oder zweifach-chloranilsaures Ammoniak (nicht Ammoniumoxyd) war. Aber Erdmann betrachtete es nicht so. Er hielt das erste neutrale Ammoniumoxydsalz für das Ammoniaksalz und nahm an, dass es 4 Atome Wasser enthalte, aus dem Grunde, dass 1) starke Säuren, welche das saure Ammoniaksalz hervorbringen, daraus auch 1 At. Wasser aus dem Ammoniumoxyd wegnehmen; und 2) dass andere Säuren daraus nicht die Chloranilsäure abscheiden. Er nannte daher das neutrale Ammoniumoxyd *Chloranilammon* (eine Nachbildung von H. Rose's Sulfatammon), um damit auszudrücken, dass es kein Ammoniumoxydsalz, sondern ein Ammoniaksalz sei; und das zweifach-chloranilsaure Ammoniak nannte er *Chloranilam* (Vergl. Jahresb. 1842, S. 381). Laurent*) hat diese letzteren Verbindungen in Untersuchung gezogen. Erdmann hatte gefunden, dass wenn man Chloranilam oder Chloranilammon mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt, sich ein brauner Niederschlag bildet, dessen Zusammensetzung verschieden ausfiel, welchen er aber nach einem Versuche, unter mehreren abweichenden, als aus $\dot{A}g + C^9H^2Cl^5O^4$ bestehend ansah, ohne jedoch auf diese Formel besonderen Werth zu legen. Dieser Umstand veranlasste Laurent, Chloranilam und Chloranilammon (er gibt beide an) zu einer Lösung von salpetersaurem Silber-

*) Revüe Scient. et industr. XIX, 144.

oxyd zu setzen und den Niederschlag zu analysiren. Er bestand aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	21,80	12	22,7
Wasserstoff	0,62	4	0,6
Stickstoff	4,80	2	4,5
Chlor	21,10	4	22,4
Sauerstoff	14,98	5	13,0
Silberoxyd	36,70	1	36,8,

was $\dot{Ag}\,C^6Cl^2O^5 + NH^2C^6Cl^2O^2$ ausweist, oder eine Verbindung von 1 At. chloranilsaurem Silberoxyd mit 1 At. von dem Amid der Chloranilsäure. Wurde dieses Salz mit Salzsäure behandelt, so bildete sich Chlorsilber und aus der sauren Flüssigkeit wurde Chloranilam krystallisirt erhalten.

Hiernach sieht es aus, als wäre Erdmanns Chloranilam nicht zweifach-chloranilsaures Ammoniak, sondern eine Säure von ähnlicher Natur, wie die Oxaminsäure, d. h. zusammengesetzt aus 1 At. wasserhaltiger Chloranilsäure und 1 At. von dem Amid der Chloranilsäure $= \dot{H}C^6Cl^2O^5 + NH^2C^6Cl^2O^2$, welches letztere darin die Rolle eines Paarlings für die Chloranilsäure spielt. — Laurent drückt dies so aus, dass Erdmanns Chloranilammon ein Ammoniumoxydsalz sei, dessen Chloranilam die Säure wäre.

Laurent hat dieses Amid, welches er *Chloranilamid* nennt, für sich dargestellt. Es wird erhalten, wenn man Chloranil mit Alkohol und Ammoniak behandelt. Beim gelinden Erwärmen bekommt die Flüssigkeit eine rothbraune Farbe, ein Theil von dem Chloranil löst sich auf und ein anderer Theil bleibt unaufgelöst zurück als ein

dunkel rothbrauner Niederschlag, welcher das Chloranilamid ist. Die Lösung enthält chloranilamid-chloranilsaures Ammoniumoxyd (Chloranilammon), und noch einen anderen, nicht genauer bestimmten Körper.

Das Amid wird mit Alkohol ausgewaschen und dann in warmem Alkohol aufgelöst, der mit ein wenig Kalihydrat versetzt worden ist, filtrirt, wenn es erforderlich sein sollte, und noch warm mit so viel Säure vermischt, als zur Sättigung des Kali's nöthig ist, wodurch sich dann das Amid in Gestalt eines krystallinischen Pulvers niederschlägt, welches um so schöner ist, je wärmer und verdünnter die Lösung war. Man darf jedoch nicht zu viel Wärme anwenden, weil das Amid sonst leicht durch das Kali zerstört wird.

Das Chloranilamid ist ein dunkel carmoisinrothes Pulver, welches aus feinen Nadeln besteht, die fast Metallglanz besitzen. Es ist unlöslich in Wasser, und auch fast unlöslich in Alkohol und in Aether. Beim Erhitzen in einem Löffel sublimirt es sich in Gestalt eines Büschels von Krystallnadeln, welche aus einer Unterlage von Kohle hervorwachsen. Es verändert sich nicht durch Salzsäure, selbst im Sieden, mit oder ohne Alkohol. Schwefelsäure löst es mit rother Farbe auf, und die Lösung wird durch einige Tropfen Wasser blau, durch mehr Wasser wird sie roth und durch noch mehr Wasser scheidet sich das Amid unverändert wieder ab. Ammoniak wirkt nicht darauf. Kali in Alkohol löst es mit rothvioletter Farbe auf, und Säuren scheiden es daraus unverändert wieder ab. Durch warmes und starkes Kali wird es zerstört, indem sich Am-



moniak entwickelt und chloranilsaures Kali gebildet wird. Es besteht nach Laurent's Analyse aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	35,20	6	34,82
Wasserstoff	1,90	4	1,93
Stickstoff	13,40	2	13,53
Chlor	34,00	2	34,24
Sauerstoff	15,00	2	15,48,

$NH^2 + C^6Cl^2O^2$. Fast sollte man sagen können, dass es Oxamid sei $= NH^2 + CO^2$, verbunden mit C^2Cl^2, dass die Chloranilsäure Oxalsäure sei, gepaart mit C^2Cl^2, und das Chloranilam Oxaminsäure, gepaart mit $2C^2Cl^2$, wovon das eine Atom in das Oxamid und das andere in die Oxalsäure eingeht. Inzwischen wenn die Mellithsäure ebenfalls ein Amid gibt, was noch nicht versucht ist, so wird es wahrscheinlicher zu vermuthen, dass das Saure in der Chloranilsäure diese Säure und der Paarling CCl^2 ist. Das relative Verhältniss der Elemente bleibt dabei dasselbe.

Im Zusammenhang mit diesen Untersuchungen gibt Laurent eine ausführliche Uebersicht von seinen Ansichten über eine Menge von dem Anscheine nach verwickelten organischen Zusammensetzungen, worauf ich diejenigen verweisen will, denen es von Interesse ist zu erfahren, wie er sie sich denkt. Er hat sie in Formeln ausgedrückt, welche die, richtigen Principien für die Aufstellung von chemischen Formeln widerstreitende Eigenschaft haben, dass sie für den, welcher sie schreibt, leicht zu machen sind, dass sie aber eine schwierig zu entziffernde Geheimschrift sind für den, welcher sie zu lesen ver-



sucht. Inzwischen muss man ihm die Gerechtigkeit widerfahren lassen, dass manche klare und schöne Idee durch das verworrene Gitter, womit er sie umkleidet, hervorleuchtet.

Anisol.

Wird wasserfreies spirylsaures Methyloxyd oder wasserhaltige Dragonsäure (Anilsäure) mit wasserfreiem Kalk oder Baryt im Ueberschuss destillirt, so entsteht ein flüchtiges, wohlriechendes Oel, welches Cahours Anisol genannt hat. (Jahresb. 1843, S. 318, wo jedoch der Wasserstoffgehalt der Anissäure um 1 Aequivalent Wasserstoff zu gering angegeben worden ist.) Dieses Oel ist nun von Cahours*) einer Analyse unterworfen worden, und er hat es zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	77,59	14	77,77
Wasserstoff	7,56	16	7,40
Sauerstoff	14,85	2	14,83

$= C^{14}H^{16}O^{2}$. Da sowohl spirylsaures Methyloxyd als auch wasserhaltige Anissäure oder Dragonsäure (Jahresb. 1844, S. 413) aus $C^{16}H^{16}O^{6}$ bestehen, so hat die Erde 2 At. Kohlensäure aufgenommen, so dass das übrig gebliebene Anisol 2 At. Kohlenstoff und 4 At. Sauerstoff weniger enthält. Das Anisol verändert sich nicht durch wiederholte Destillation über wasserfreie Phosphorsäure.

Beim Behandeln des Anisols mit Brom enstehen, je nach den ungleichen Proportionen von Brom, zwei verschiedene Verbindungen. In der einen ist 1 Aequivalent Wasserstoff gegen 1 Aequivalent Brom und in der anderen sind 2 Ae-

*) Ann. de Ch. et de Phys. X, 354.

quivalente auf ähnliche Weise ausgewechselt. Es ist schwierig, die erstere ohne Einmengung von der letzteren so wie auch frei von unverändertem Anisol zu bekommen; aber die letztere wird leicht durch Anwendung eines Ueberschusses an Brom erhalten. Diese Verbindung ist fest, löslich in siedendem Alkohol, und schiesst aus diesem beim Erkalten in glänzenden Schuppen an. Sie schmilzt bei $+ 54^0$ und lässt sich unverändert überdestilliren, wobei sie in kleinen glänzenden Tafeln anschiesst. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	31,85	14	32,00
Wasserstoff	2,38	12	2,29
Brom	59,83	4	59,61
Sauerstoff	5,84	2	6,10

Aus dieser Zusammensetzung sollte man vermuthen können, dass das Bromanisol aus 2CBr + $C^{12}H^{12}O^2$, und dem zu Folge das Anisol aus Phenylsäure und 2 At. CH bestehe.

Wird das Anisol mit rauchender Salpetersäure behandelt, so findet eine heftige Einwirkung statt mit starker Entwickelung von Wärme. Wasser scheidet dann ein schweres Oel ab, welches bald nachher butterähnlich erstarrt. Alkohol löst es im Sieden mit chromgrüner Farbe auf, und beim Erkalten schiessen farbloae Nadeln daraus an, welche zusammengesetzt gefunden wurden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	42,32	14	42,42
Wasserstoff	3,13	12	3,03
Stickstoff	14,21	4	14,14
Sauerstoff	40,34	10	40,41

$=C^{14}H^{12}O^{4}+2\ddot{\ddot{N}}$, oder mit Verdoppelung des Atomgewichts $=C^{14}H^{12}O^{2}\ddot{N}^{2}+C^{14}H^{12}O^{2}\ddot{\ddot{N}}^{2}$. Das Anisol löst sich mit schön rother Farbe in rauchender Nordhäuser Schwefelsäure auf. Durch Wasser verschwindet die Farbe, indem sich ein krystallisirter Körper daraus abscheidet, welchen Cahours für mit Sulfobenzid analog hält. Aus der sauren Lösung wird durch Sättigen mit kohlensaurem Baryt ein krystallisirendes Salz von einer gepaarten Schwefelsäure erhalten, welches aus $\dot{B}a\ddot{S}+C^{14}H^{16}O^{2}\ddot{S}$ besteht, dessen Säure also der Isäthionsäure analog ist.

Destillations-Producte vom Drachenblut.

Ich erwähnte im letzten Jahresberichte, S. 622, verschiedene Resultate der trocknen Destillation vom Drachenblut, erhalten von Glénard und Boudault. In einer späteren Abhandlung*) haben sie dieselben ausführlicher, aber auch in mehreren Fällen verschieden von den früheren Angaben mitgetheilt, welche sie, auf ihre Weise, als übereilt erklären, in Folge der nicht hinreichenden Reinheit der Producte. Die neuen Versuche sind unter der Leitung von Pelouze angestellt worden.

Das Drachenblut gibt beim Erhitzen bis zu $+210^{0}$ nur ein wenig Wasser, welches Aceton und ein wenig Benzoësäure enthält. Ueber diese Temperatur hinaus fängt das Harz an sich aufzublähen, und sich mit Entwickelung von Kohlensäuregas und Kohlenoxydgas zu zersetzen, während Wasser und ein dickes, rothschwarzes Oel in die Vorlage übergehen. Zuletzt bleiben 40

*) Journ. de Pharm. et de Chem. VI, 250.

Proc. vom Gewicht des Harzes von einer porösen, glänzenden Kohle in der Retorte zurück.

Das übergegangene dicke Oel besteht aus drei verschiedenen, öläbnlichen Körpern und Benzoësäure. Diese drei Körper sind zwei sauerstofffreie flüchtige Oele, Dracyl und Draconyl, und ein sauerstoffhaltiges Oel, welches in seiner Art als von ätherartiger Beschaffenheit betrachtet werden kann.

Dracyl. Wird das rothschwarze Oel für sich destillirt, indem man die Temperatur sehr langsam erhöht, bis der Siedepunkt auf + 180° gestiegen ist, und aufgesammelt, was bis zu diesem übergegangen ist, so hat man ein gefärbtes flüchtiges Oel, welches leichter als Wasser ist. Durch einige Rectificationen mit Wasser wird es farblos, und es besteht dann aus Dracyl und Draconyl. Das erstere wird rein erhalten, wenn man es mehrere Male nach einander über kleine Stücke von Kalihydrat destillirt, welches das Draconyl zurückhält, ohne dass es eine eigentliche Verbindung damit eingeht (Diese Angabe ist unklar). Es kann auch rein erhalten werden, aber mit Verlust des Draconyls, ·enn man es mit einem fetten Oele vermischt ·l dieses Gemenge destillirt, indem sich dann Draconyl mit dem fetten Oele in einer Art ·igt, dass es sich nicht wieder daraus ab·n lässt. Das Dracyl ist rein, wenn es ·t mehr durch Kalihydrat verändert.
ein sauerstofffreies, farbloses, dünnflüs·tiges Oel von einem ätherartigen Ge·h dem des Benzins, und von einem ·eschmack. Bei + 23° hat es 0,864 ·. Es bricht das Licht stark. Sie-



depunkt = 106°. Specif. Gewicht in Gasform = 3,264, berechnet nach einer Condensation der Bestandtheile zu 4 Volumen ist es = 3,246. Es brennt mit leuchtender, rusender Flamme, erstarrt nicht bei — 20°, ist unlöslich in Wasser, auflöslich in Alkohol, Aether, flüchtigen und fetten Oelen. Kalium hat keine Wirkung darauf. Es verändert sich nicht in der Luft, absorbirt kein Salzsäuregas und löst sich nicht in wasserhaltiger concentrirter Schwefelsäure. Verdünnte Salpetersäure wirkt nicht darauf. Chlorgas wird mit Entwickelung von Wärme davon eingesogen. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	91,28	14	91,3
Wasserstoff	8,76	16	8,7

= $C^{14}H^{16}$. Wird es mit rauchender Schwefelsäure behandelt, so löst es sich darin auf, die Säure erwärmt sich und wird gefärbt. Nach einigen Stunden zeigen sich Krystalle darin. Wasser löst alles auf; und wenn man die Lösung mit kohlensaurem Baryt sättigt, so erhält man ein lösliches Barytsalz von einer gepaarten Schwefelsäure, welches in Schuppen krystallisirt. Sie nennen die Säure *Dracyl-Schwefelsäure*, und halten es für wahrscheinlich, dass sie mit Deville's Benzoën-Schwefelsäure identisch sei, indem die Salze beider ähnlich sind, und das Benzoën mit Dracyl isomerisch ist.

Tropft man rauchende Salpetersäure in kleinen Portionen nach einander in abgekühltes Dracyl, so färbt es sich und vereinigt sich mit der Säure, indem es den Geruch nach Bittermandelöl verbreitet, aber ohne dass sich dabei ein Gas entwickelt.

Ist dann alles Dracyl mit der Säure vereinigt, so setzt man ein wenig mehr von der letzteren hinzu und behandelt darauf das Product mit vielem Wasser. Man erhält ein saures Wasser und ein ungelöstes rothes Oel, welches gewaschen wird, so lange das Wasser noch Salpetersäure auszieht, worauf man es mit Wasser rectificirt. Mit dem Wasser geht dann ein bernsteingelbes Oel über, welches darin untersinkt, und welches gleichzeitig nach Nitrobenzin und Bittermandelöl riecht. Es hat einen süssen Geschmack, lässt sich entzünden, brennt mit russender Flamme und riecht dabei nach Benzoë. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und in Aether. Es löst sich auch in Kalilauge auf und wird daraus durch Säuren wieder abgeschieden (es ist zu bedauern, dass diese Lösung nicht destillirt wurde). Tropft man es auf erhitztes Kalihydrat, so entwickeln sich Ammoniak und Wasserstoffgas. Es ist zusammengesetzt aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	61,50	14	61,25
Wasserstoff	5,26	14	5,10
Stickstoff	10,40	2	10,32
Sauerstoff	22,84	4	23,33,

$= C^{14}H^{14}O + \dddot{N}$. In der Vermuthung, dass es Dracyl sei, worin 1 Aequivalent Wasserstoff durch 4 Atome Sauerstoff und 2 At. Stickstoff substituirt wäre, nennen sie es *Nitrodracyl*.

Versucht man dasselbe für sich zu destilliren, so wird es allmälig zersetzt, indem ein Rückstand bleibt und das Verhältniss zwischen den Bestandtheilen verändert wird.

Dracylsalpetersäure. Wird das Dracyl mit einem Ueberschuss von



rauchender Salpetersäure gekocht, so entwickeln sich mit Heftigkeit Stickoxydgas und Kohlensäuregas, und wird dann die Masse destillirt, bis noch $\frac{1}{4}$ davon zurück ist, so erfüllt sich dieser Rückstand mit Krystallen. Vermischt man ihn mit siedendem Wasser, so bleibt die vorhergehende Verbindung ungelöst, und beim Erkalten erhält man aus der Lösung eine krystallisirte Säure, welche ein Paar Mal mit Wasser umkrystallisirt werden muss, um sie rein zu erhalten. Sie nennen sie *Acide nitrodracylique, Dracylsalpetersäure.*

Sie krystallisirt in leichten, feinen, weissen Nadeln, die sich sternförmig vereinigen, und lässt sich grösstentheils unverändert sublimiren. In kaltem Wasser ist sie fast unlöslich, und auch siedendes Wasser löst nicht viel davon auf, was grösstentheils nach dem Erkalten der Lösung auf $+ 60^0$ schon wieder angeschossen ist. In Alkohol ist sie leicht auflöslich. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	52,60	14	53,28
Wasserstoff	3,51	12	3,32
Stickstoff	8,00	2	7,90
Sauerstoff	35,89	8	35,50.

Da sie eine Säure ist, die sich mit Basen vereinigt, so muss ihre Formel werden $= \dot{H} + C^{14}H^{10}O^2\dddot{N}$, was Benzoyloxyd-Salpetersäure sein würde. So betrachten sie jedoch dieselbe nicht, und sie bemerken nur, dass sie aus der Dracylreihe austrete, was aber in metaleptischer Beziehung unrichtig ist, da 2 Aequivalente Wasserstoff darin durch $2\dddot{N}$ ersetzt sind. Dies ist zwar



ungereimt, aber es ist doch mit der Theorie übereinstimmend.

Sie treibt Kohlensäure aus kohlensauren Salzen und gibt eigenthümliche Salze, woraus sie durch stärkere Säuren gefällt wird, wenn die Lösungen nicht verdünnter sind. Ihre Salze mit Alkalien sind sehr leichtlöslich, und geben mit schwefelsaurem Eisenoxydul einen weissen Niederschlag, der in der Luft roth wird, aber sie fällen nicht die Eisenoxydsalze. Das Kupferoxydsalz fällt grün nieder. Das Bleioxydsalz schiesst in weissen, in Wasser ziemlich auflöslichen Nadeln an. Das Silberoxydsalz bildet warzenförmige Krystalle. Ihre Salze detoniren schwach beim Erhitzen.

Draconyl.

Wenn man von dem oben angeführten rothen Oel alles abdestillirt hat, was bei + 180° übergeht, so bleibt in der Retorte ein zähes Liquidum zurück, aufgelöst in einem Rückhalt von Dracyl. Nach dem Erkalten behandelt man es mit Alkohol, welcher das Dracyl auszieht und das Draconyl zurücklässt, in Gestalt eines weichen, terpenthinähnlichen Körpers, den man mit Alkohol abwäscht und trocknet, wobei er fest wird. Er ist farblos, wird aber nicht so erhalten, wenn nicht das Gemenge von Dracyl und Draconyl wiederholt mit Wasser destillirt worden war, wobei sich beide begleiten, so dass sie dann mit Alkohol getrennt werden können, was aber sogleich geschehen muss, denn, wiewohl sie sich beide nicht in der Luft verändern, so werden sie doch in ihrer Vereinigung bald gelb und nachher allmälig dunkler, bis ins Rothbraune. Das farblose Draconyl hat Perlmutterglanz, ist für sich



nicht flüchtig, folgt aber den Dämpfen von anderen flüchtigen Körpern. Es brennt mit russender Flamme, ist unlöslich in Wasser, Aether, Alkohol und Kalilauge. Aber in der Wärme löst es sich in fetten und flüchtigen Oelen, aus denen es sich beim Erkalten wieder absetzt. Es wird nicht von kalter Schwefelsäure angegriffen, aber es wird dadurch in der Wärme zersetzt. Scheidewasser und Salzsäure wirken nicht darauf. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	92,33	14	92,3
Wasserstoff	7,80	14	7,7.

Natürlicherweise kann die Anzahl von einfachen Atomen in seinem Atom nicht anders als vermuthungsweise bestimmt werden.

Beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure in der Wärme wird diese zersetzt, es löst sich darin auf, und aus der Lösung scheidet Wasser ein weisses Magma ab, welches sie *Nitrodraconyl* nennen, was nach dem Auswaschen der Salpetersäure und Trocknen ein gelbliches Pulver ist, sich nicht in Wasser, Alkohol, Aether, Kalilauge und Säuren auflöst, und beim Erhitzen schwach detonirt mit dem Geruch nach Bittermandelöl. Es besteht aus:

Kohlenstoff	61,50
Wasserstoff	4,55
Stickstoff	10,70
Sauerstoff	23,25,

wonach sie die Formel $= C^{14}H^{12}N^{2}O^{4}$ oder $= C^{14}H^{12}O + \ddot{N}$ aufstellen, so dass es salpetrigsaures Pikramyloxydul wäre, wofür aber die Analyse 2 Proc. Kohlenstoff zu viel gegeben hat.

Es scheint das einzige Product von der Einwirkung der Salpetersäure zu sein. Beim starken Erhitzen in einem zugeblasenen Rohr wird es gelb und flüssig, ohne zu erstarren, und ohne sich destilliren zu lassen, indem es dabei allmälig seine Zusammensetzung verändert und sich durch wiederholte Destillationen in Cinnamon zu verwandeln scheint.

Setzt man die Destillation des Drachenbluts über + 180° *) hinaus fort, bis nur noch Kohle übrig ist, so erhält man ein übelriechendes, im Anfange rothes und dann schwarzes Destillat. Durch Digestion mit Wasser und Kreide wird Benzoësäure ausgezogen. Wird der Rückstand dann wiederholt rectificirt, so gibt er ein farbloses Oel, welches schwerer als Wasser ist, ungefähr bei + 200° siedet, und sich leicht in der Luft verändert. Es hat dieselben Eigenschaften, wie das von Cahours aus dem Benzoëharze hervorgebrachte Oel (Jahresb. 1841, S. 539), und unter anderen auch die, dass es bei der Destillation mit Kali benzoësaures Kali und ein flüchtiges sauerstoffhaltiges Oel gibt, welches auch nicht von diesen Chemikern, so wenig wie von Cahours untersucht worden ist, wiewohl es offen vorzuliegen scheint, dass das Oel aus einer Verbindung von Benzoësäure mit einem organischen Oxyd, also aus einer den Aetherarten analogen Zusammensetzung erhalten worden ist.

---

*) Dies ist eine confuse Angabe, denn im Anfange der Abhandlung wird gesagt, dass sich das Drachenblut nicht eher als über + 210° verändere; aber ich sehe nicht ein, was eigentlich die Meinung ist.



Die Radix Enulae ist von Groneweg [*]) auf den darin vermutheten Gehalt an Benzoësäure geprüft worden, die sich aber nur als Helenin herausgestellt hat. Die Radix Gei urbani ist von Buchner d. Aelt. [**]) analysirt worden, worüber sich ein Auszug S. 718 mitgetheit findet. Die Radix Chinae ist von Reinsch [***]) auf verschiedene eigenthümliche Körper untersucht worden. Derselbe Chemiker [****]) hat auch die Radix Epilobii angustifolii analysirt. Die Radix Sumbuli ist von Schnitzlein †) und Kalhofert ††) chemischen Prüfungen unterworfen worden. Walz †††) hat die Eschscholtzia californica analysirt. Verschiedene Conferven, welche der Gattung Anabaina angehören, und welche an den Teichen in den warmen Bädern zu Evaux in Frankreich wachsen, sind von O. Henry ††††) Jod-haltig gefunden worden. Die Folia Matico von Peru sind von Hodges [1]) analysirt worden, welcher den darin enthaltenen bitteren Körper *Maticin* genannt hat. Ueber die in den Fol. Hyoscyami enthaltenen extractiven Theile sind von Scheidemandel [2]) Versuche angestellt. Die Variolaria amara ist von Müller [3]) analysirt worden. In dem

Untersuchungen von Pflanzen oder Theilen davon.

---

*) Archiv. d. Pharm. XXXVII, 266.

**) Buchn. Repert. z. R. XXXV, 169.

***) Jahrb. der Pharm. IX, 103.

****) Das. VIII, 24.

†) Buchn. Repert. z. R. XXXIII, 25.

††) Das. XXXIV, 368.

†††) Jahrb. d. Pharm. VII, 280. VIII, 147 u. 209.

††††) Journ. de Ch. Med. X, 181.

1) Phil. Mag. XXV, 202.

2) Buchn. Rep. z. R. XXXVI, 39.

3) Pharm. Centralblatt, 1844, S. 747.

Milchsaft von Asclepias syriaca hat Schultz *) Kautschuck gefunden. Der Saft des Wallnuss- und Lindenbaums ist von Langlois **) untersucht worden. Der in den Blumen von Arnica montana vermuthete Gehalt an Strychnin wurde von Versmann ***) nicht darin gefunden. Die rohen Kaffeebohnen sind von Rochleder ****) analysirt worden, welcher gefunden hat, dass das darin enthaltene Fett ein Gemenge von palmitinsaurem und ölsaurem Lipyloxyd ist; der proteinartige Körper darin ist Legumin in unlöslicher Verbindung mit Kalkerde, und das Skelett darin wird nicht von Amylon, sondern von Xylon ausgemacht. Secale cornutum ist von Legrip †) und von Pardu ††) analysirt worden. Die Kleie von Waizen und Roggen ist von Fürstenberg †††) untersucht worden. Ruspini ††††) hat angegeben, wie man Lolium temulentum in Mehl mit Alkohol entdeckt. Das reine Mehl gibt eine gelbe Lösung, welche einen süsslichen, nicht unangenehmen Geschmack besitzt. Das, was Lolium temulentum enthält, gibt eine gelbgrüne Lösung, welche einen zusammenziehenden und zugleich widrigen Geschmack besitzt, und welche beim Verdunsten ein gelbgrünes Harz hinterlässt.

---

*) Simon's Beiträge zur phys. und path. Chem. I, 571.

**) Journ. de Pharm. et de Chemie. VI, 37.

***) Buchn. Rep. z. R. XXXV, 47.

****) Ann. der Chem. u. Pharm. L, 224.

†) Journ. de Chem. med. X, 373. Journ. de Pharm. et de Ch. VI, 215.

††) Chem. Gazett. Nr. 50. p. 495.

†††) Journ. f. pract. Chem. XXXI, 195.

††††) Journ. de Ch. med. X, 80.

Asche der Pflanzen.

Ueber die Asche verschiedener Pflanzen und Pflanzentheile sind zahlreiche Untersuchungen ausgeführt worden. Will und Fresenius *) haben in einer vorausgeschickten interessanten Abhandlung über die Analyse der Asche mehrere Resultate von Aschen-Analysen mitgetheilt, hauptsächlich jedoch von der Tabacksasche, von Taback von verschiedenen Orten und von verschiedenem Boden. Böttinger **) hat die Asche des Holzes von verschiedenen Pinusarten analysirt; Buch ***) die Asche von Onobrychis sativa; Poluck die Asche der Samen von Milium sativum, Pinus Picea und P. sylvestris. Leuchtstein ****) die Asche von Hanfsamen (Cannabis sativa) und Leinsamen (Linum usitatissimum); Kleinschmidt †) die Asche von Eicheln; Bichon ††) die Asche von Getraide; Levy †††) die Asche von Weinreben; Vogel [1]) die Asche von Kartoffeln, nebst einer Vergleichung der Asche von verschiedenen Theilen von Pyrus spectabilis [2]) und endlich Vergleichung der Asche von Fuchsia fulgens, gewachsen in Guanodünger mit der von derselben Pflanze in gewöhnlicher Gartenerde [3]). Kane [4]) hat die Asche von Lein und Hanf, und R. D. Thomson [5]) die Asche von verschiedenen Flechten untersucht.

*) Ann. d. Chem. und Pharm. L, 363.
) Das. S. 406. *) Das. S. 412.
****) Das. S. 414. †) Das. L., 416.
††) Das. L., 417. †††) Das. L., 418.
††††) Das. L., 421. 1) Das. XLIX, 345.
2) Das. LI, 139.
3) Das. XLIX, 98. 4) Phil. Mag. XXIV, 98.
5) Phil. Mag. XXV, 40.



Thierchemie.

Liebig hat in Bezug auf die Zweifel, welche ich in vorhergehenden Jahresberichten über die Richtigkeit mehrerer der theoretischen Ansichten, nach denen er einen grossen Theil der chemischen Erscheinungen im Thierleben betrachtet, ausgesprochen habe, eine Abhandlung unter dem Titel „*Berzelius und die Probabilitäts-Theorien*" mitgetheilt*). Mit dieser Abhandlung will er jedoch nicht meine Zweifel aufklären, er beabsichtigt nicht seine Ansichten durch neue Beweise zu unterstützen, sondern sein Zweck ist, meinen Einwürfen den Anstrich einer Beleidigung zu geben und sich an dem anders Denkenden zu rächen. Er berührt daher nur wenig die Hypothesen, welche ich, ohne Jemanden zu nahe treten zu wollen, Probabilitäts-Theorien nennen zu können glaubte, zum Unterschiede von solchen Ansichten, welche sich auf festere Gründe stützen; anstatt dessen zieht er einen Theil meiner Arbeiten in der Thierchemie und verschiedene meiner theo-

*) Ann. der Chem. u. Pharm. L, 295. — Liebig hat sie auch als eine besondere Broschüre im Buchhandel herausgegeben, unter dem Titel: Bemerkungen über das Verhältniss der Thier-Chemie zur Thier-Physiologie, von Dr. Justus Liebig.

retischen Ansichten in anderen Gegenständen zur Prüfung hervor. Es wäre gewiss sehr übel, wenn diese verdienten in das Licht gestellt zu werden, in welchem sie Liebig hier dargestellt hat; aber er hat vergessen, dass, wie unvollkommen meine Bemühungen auch gewesen sein mögen, seine in Zweifel gezogenen Theorien dadurch nicht im Mindesten gründlicher werden, und vielleicht dürfte mancher Leser dieser Schrift auf den Gedanken geführt werden, dass Liebig's Theorien nicht mit grösserer Bedachtsamkeit aufgestellt sein möchten, als die ist, womit er hier die Art ihrer Vertheidigung gewählt hat.

Die Liebig'schen Ansichten in der chemischen Thier-Physiologie sind ausserdem einer gründlichen Prüfung von Kohlrausch*) unterworfen worden, welcher gezeigt hat, wie wenig von denselben übrig bleibt, nachdem sie von dem Unsichern und Unwahrscheinlichen gesichtet worden sind. Diese Kritik ist ein Muster für die Behandlung unsicherer wissenschaftlicher Fragen zwischen verschieden Denkenden, eben so strenge in der Darlegung des Uebereilten und Fehlerhaften, als geneigt das Richtige lobend anzuerkennen.

Elektrische Ströme in den Nerven der Thiere.

Matteucci**) hat die Untersuchungen über die elektrischen Ströme in den Nerven der Thiere fortgesetzt, welche ich im vorigen Jahresberichte, S. 651, anführte, und hat noch weiter die Ansicht

*) Physiologie und Chemie in ihrer gegenseitigen Stellung, beleuchtet durch eine Kritik von Liebig's Thierchemie, von Dr. O. Kohlrausch. Göttingen 1844.

**) Ann. de Ch. et de Phys. XI, 403. XII, 255. 574 und 579.

zu bestätigen gesucht, dass die Nerven durch elektrische Ströme wirken. Ich gehe nicht in die Einzelheiten dieser Untersuchung ein, deren Gegenstand von grossem physiologischen Interesse ist, theils weil derselbe ausser dem eigentlichen Bereiche der Chemie liegt, theils weil diese Untersuchung noch zu sehr in ihrem Anfang ist, als dass man schon jetzt einige Zuversicht auf die Resultate haben könnte, welche daraus gezogen werden.

Wharton Jones*) hat eine eigenthümliche Construction in den Muskelfasern darzulegen gesucht, vermöge deren ein elektrischer Strom die magnetische Polarität in gewissen Theilen erregt, welche mit anderen von schlafferer Textur verbunden sind, die verlängert und zusammengezogen werden können. Trifft ein elektrischer Strom die Muskeln, so ziehen sich die magnetisch-polarischen Theile in sich zusammen, während die schlaffen runzlich werden. Das Ganze ist eine reine Erdichtung, welche keine Prüfung aushält.

Blut. Analyse desselben.

Figuier**) hat verschiedene Vorschriften zu einer rationelleren Analyse des Bluts gegeben. Das Hauptsächlichste davon besteht darin, dass man, nachdem das Fibrin durch Schlagen des Bluts abgeschieden worden ist, die Blutkörper durch eine Lösung von einem Salze, vorzüglich durch schwefelsaures Natron ausfällt. Eine Lösung von Glaubersalz, welche 1,13 bis 1,14 specif. Gewicht hat, fällt, wenn man 2 Theile davon

*) Ann. d. Chem. et de Phys. X, 111.

**) Daselbst XI, 503.



mit 1 Theil von dem von Fibrin befreiten Blute vermischt, die Blutkörperchen so aus, dass sie auf ein Filtrum genommen werden können und das Serum davon durchgeht, und dass sie dann mit mehr von derselben Lösung ausgewaschen werden können. — Kaltes Wasser würde die Blutkörperchen, wenn man sie damit waschen wollte, auflösen. Um ihre Quantität zu bestimmen, erhitzt er deshalb das Filtrum mit den von der Salzlösung durchtränkten Blutkörperchen bis zu $+90^o$, wodurch sie coagulirt werden, ohne dass sie sich bemerkenswerth in der Salzflüssigkeit auflösen. Darauf wird das Salz gut ausgewaschen und nun können die Blutkörperchen getrocknet und gewogen werden.

Ausziehung des Hämatins.

Als eine leichte Methode, das Hämatin aus den mit schwefelsaurem Natron ausgefällten und von Serum ausgewaschenen Blutkörperchen zu erhalten, gibt er an, dass man es in einem Gemenge von Alkohol und Ammoniak auflösen soll, welches den grössten Theil des Hämatins auszieht, aber mit Zurücklassung eines braunen Coagulums, welches noch ein wenig Hämatin enthält. Er betrachtet die Blutkörperchen als aus einem Kern von Fibrin bestehend, umgeben mit Albumin und aussen umkleidet mit dem Farbstoff, ohne die chemischen Verschiedenheiten vom Albumin zu berücksichtigen, welche das Globulin durch seine Unlöslichkeit in dem Serum und seine eigne Art zu coaguliren zeigt, sowie durch seinen, von dem Albumin abweichenden Gehalt an Phosphor und Schwefel. Seine Angaben über die Analysir-Methode des Bluts verdienen alle Aufmerksamkeit, und sie werden, weiter verfolgt, die Untersuchung dieser Flüs-

sigkeit für pathologische Zwecke sicher sehr einfachen.

Folgendes Beispiel zeigt das Resultat nach seiner Methode angestellten Blut-Analy

Blutkörperchen	13,06
Fibrin	0,39
Albumin	5,06
Salze	1,20
Wasser	80,29.

Die Untersuchung des Bluts wird nun mehr in Krankheitszuständen von ungleich schaffenheit angewendet, und sie verspricht tige Resultate für das Urtheil des Arztes. diese Untersuchungen fallen in Rücksic ihre Resultate mehr in das Bereich der P gie, als in das der eigentlichen Chemie, können daher nur dann ein Gegenstand fü nen Bericht werden, wenn etwas eigentlich misch Neues darin vorkommt.

Einige Untersuchungen dieser Art von R und Becquerel*) haben viele wichtige tate für die Pathologie ergeben, und sie gen im Ganzen Andral's und Gavarret gaben (Jahresb. 1842, S. 530). Als Versch heiten in der mittleren Zusammensetzun Menschenbluts von verschiedenem Geschlec ben sie folgende an: das s... Gewicht d ... ist = Fibrin befreiten Bluts v... Das speci und von der Frau = ... = 1,028 un wicht des Serums v... Zusammens der Frau = 1,027... auf 1000 Theile:

*) L'Institut. Nr

	Mann	Frau
rin	2,2	2,20
bnmin	69,4	70,50
tkörperchen	141,1	127,20
tractive Stoffe und Salze	6,8	7,40
tt	1,6	1,62
asser	779,0	791,10

Fett wurde bestehend gefunden aus:

	Mann	Frau
Serolin	0,020	0,020
Phosphorhaltigem Fett	0,488	0,464
Verseiftem Fett (Seife)	1,004	1,246
Cholesterin	0,088	0,090.

Die Asche des Blutes bestand aus:

	Mann	Frau
lornatrium	3,100	3,900
deren löslichen Salzen	2,500	2,900
osphorsaurer Kalkerde und Talkerde	0,334	0,354
sen	0,565	0,541.

Scharlau*) hat einige Untersuchungen über Blut auf eine eigne Weise angestellt. Er hat mlich das Blut getrocknet und dann der Ver-rennungs-Analyse unterworfen. Ich will hier lgende Beispiele anführen: das Blut von

	Menschen	Aal	Frosch	Schildkröte.
Kohlenstoff	52,7	52,34	52,89	53,06
Wasserstoff	7,5	7,50	7,53	7,56
Stickstoff	18,6	18,71	18,58	18,35
Sauerstoff	21,2	21,00	21,02	21,06

Die Uebereinstimmung ist hier weit grösser, als zwischen den Analysen, welche die geübtesten Chemiker von einem und demselben

*) Pharm. Centralblatt, 1844, S. 9.

mit Sorgfalt gereinigten Bestandtheile des Bluts gemacht haben. Sie ist so gross, dass sie die Glaubwürdigkeit der Resultate verringert. Ich führe keine von den mitgetheilten Resultaten mehr an, und füge nur meine Zweifel hinzu, ob die Verbrennungs-Analyse, so allgemein genommen, jemals ein richtiger Weg werden kann, die Aehnlichkeit oder Verschiedenheit in der Beschaffenheit des Bluts von verschiedenen Thieren, oder von einem und demselben Thiere in verschiedenen Krankheitszuständen zu erforschen.

In derselben Beziehung sind auch einige Untersuchungen von Hofmann*) angestellt worden, mit Proben, welche Scharlau ihm gegeben hatte.

Blei im Blut. Cozzi**) hat das, von einer an Bleicolik leidenden Person abgelassene Blut untersucht und hat in dem Serum, aber nicht in dem Coagulum desselben Bleioxyd gefunden.

Fibrin. Dumas***) gibt an, dass reines, durch Aether von Fett befreites Fibrin, wenn man es in ein Gemenge von 1,3 Gramm Salzsäure und 1 Liter Wasser legt und einige Tage lang darin liegen lässt, darin aufquillt, gelatinös wird und dann ein 10 Mal grösseres Volum einnimmt, wie es bereits bekannt war. Nach einer sehr langen Zeit hat sich zuweilen ein wenig davon in der Säure aufgelöst, aber häufig auch durchaus nichts. Wird aber dann Hefe hinzugesetzt, so löst sich

*) Ann. d. Ch. und Pharm. L. 159.

**) Journ. de Pharm. et de Ch. V, 157.

***) Essai de Statique Chemique des etres organisés. Ed. 3. p. 107.

das Fibrin bei + 10° bis 15° in 24 Stunden, und bei + 30° bis 40° in 4 bis 5 Stunden vollständig auf. Diese Lösung ist farblos und klar, ähnlich einer Lösung von Protein in verdünnter Salzsäure. Säuren oder Alaun scheiden daraus einen flockigen Körper ab. Beim Verdunsten im luftleeren Raume gibt sie einen hellgelben Rückstand, ähnlich eingetrocknetem Eiweiss, der sich in warmem Wasser auflöst, aber die erhaltene Lösung coagulirt nicht beim Erhitzen. Coagulirtes Albumin verhält sich eben so, aber die Auflösung geschieht viel weniger rasch. Ohne Hefe ist eine Temperatur von + 100° erforderlich, um das Fibrin in dem schwach sauren Wasser aufzulösen. Das Aufgelöste hat nach der Abscheidung der Säure eine Zusammensetzung, welche nahe mit der des Chondrins übereinkommt, aber es besitzt nicht dessen chemische Eigenschaften.

Wurtz*) gibt an, dass sich gut ausgewaschenes und noch feuchtes Fibrin, wenn man es in der Sommerwärme sich selbst überlässt, so dass es nicht trocknen kann, innerhalb 8 Tagen in ein Liquidum verwandelt, welches nach faulem Käse riecht und welches beim Erhitzen coagulirt. Wird es verdünnt, mit Bleiessig gefällt und der Niederschlag durch einen Strom von Kohlensäuregas zersetzt, so löst sich in dem Wasser ein Körper auf, welcher die Eigenschaften des uncoagulirten Albumins besitzt, und welcher coagulirt, wenn man die Lösung erhitzt. Ausser diesem Körper werden Ammoniak, Kohlensäure, Essigsäure und

*) Ann. de Ch. et de Phys. XI, 253.



Buttersäure hervorgebracht, welche letztere er daraus abschied und besonders untersuchte.

Selbst wenn Fibrin mit einem Gemenge von Kalk- und Kalihydrat bis zu + 160° oder 180° erhitzt wird, so bildet sich eine fette, flüchtige Säure, während Ammoniak und andere nicht saure Stoffe gebildet werden. Aus dem Alkali kann die Säure dann abgeschieden werden, welche ebenfalls Buttersäure zu sein scheint.

Wurtz*) hat ferner gezeigt, wie Albumin aus Hühnereiern im auflöslichen Zustande rein und frei von den Körpern, mit denen es in den thierischen Flüssigkeiten vorkommt, erhalten werden kann. Er verdünnt das Eiweiss mit Wasser, zerrührt die Zellen und filtrirt durch Leinwand. Das Durchgegangene wird mit Bleiessig gefällt, der Niederschlag gut ausgewaschen, mit Wasser angerührt und durch einen Strom Kohlensäuregas zersetzt, wobei sich das Albumin in dem Wasser auflöst. Es enthält jedoch dann eine Spur von Bleioxyd, so dass, wenn man die Lösung mit einigen Tropfen Schwefelwasserstoffwasser vermischt, dieselbe braun wird, aber klar bleibt. Man stellt sie dann in ein Wasserbad und gibt ihr eine Temperatur von nahe + 60°, so dass gerade eine Coagulirung anfängt und einige Flocken daraus abgeschieden werden; dann wird sie herausgenommen und die Flocken abfiltrirt, welche Schwefelblei enthalten, so dass die Lösung klar und farblos durchgeht. Darauf wird sie auf einer flachen Schale bei + 50° bis zur Trockne verdunstet, wobei das Albumin rein und in Wasser

*) Journ. f. pract. Chem. XXXII, 503.

wieder auflöslich zurückbleibt. Es besitzt die von Hruschauer (Jahresb. 1845, S. 657) angegebene Eigenschaft, Lackmuspapier zu röthen. Die Lösung wird in der Wärme coagulirt, wie Eiweiss, und das coagulirte röthet ebenfalls das Lackmuspapier. Die Coagulirung beginnt bei + 59°,5 mit einer Trübung, zwischen + 61° und 63° setzen sich Flocken ab, und etwas über + 63° erstarrt das Ganze zu einer Masse.

Wird das coagulirte Albumin mit einer Lösung von kohlensaurem Natron gelinde erwärmt, so wird die Kohlensäure ausgetrieben und das Alkali vereinigt sich mit dem Albumin. Nachdem die alkalische Flüssigkeit gut daraus ausgewaschen worden ist, verhält es sich vollkommen neutral auf Lackmuspapier, aber es lässt nach dem Verbrennen einen bedeutenden Rückstand von Alkali.

Bei der Analyse sowohl des löslichen als auch des coagulirten Albumins wurde die richtige Zusammensetzung des Albumins gefunden.

Bei einem Versuche, das Albumin aus Serum auf dieselbe Weise zu reinigen, löste sich sehr wenig Albumin in dem Wasser auf, worin der Blei-Niederschlag durch Kohlensäuregas zersetzt wurde. Aber wir wissen aus Mulder's Versuchen, dass das Albumin aus Hühnereiern 1 Atom Schwefel weniger enthält, als das Albumin aus Serum, so dass sie folglich nicht völlig identisch sind.

Jahn *) hat das Weisse aus Taubeneiern mit dem von Hühnereiern verglichen, und dabei verschiedene Ungleichheiten gefunden. Es coagulirt

*) Archiv der Pharm. XXXVII, 259.

zwar, aber das Coagulum wird dünn und gelatinös, und wird das Kochen fortgesetzt, so löst sich das Coagulirte vollkommen wieder in dem Wasser auf, und das, was sich während des Kochens an den Rändern abgesetzt hat, löst sich ebenfalls wieder, wenn man es in die Flüssigkeit hinabstösst. Es sieht aus, als werde es leichter, wie Albumin aus Hühnereiern, entweder in Trioxyprotein oder in den löslichen Körper verwandelt, in welchen das Albumin aus Hühnereiern erst in einem verschlossenen Gefässe bei einer über + 100° erhöhten Temperatur übergeht (Vgl. Jahresb. 1844, S. 600).

Eisenfreies Hämatin.

Ich führte im Jahresberichte 1837, S. 373, Sanson's Versuche über die Darstellung des Farbstoffs aus dem Blute an, wobei es ihm durch Behandlung des Blutkuchens mit Schwefelsäure glückte, ihn eisenfrei zu erhalten. Nachher hat Scherer (Jahresb. 1843, S. 546) nach derselben Methode dasselbe Resultat erhalten. Diese Frage hat Mulder*) einer neuen Prüfung unterworfen. Er bereitete reines eisenhaltiges Hämatin, zerrieb es zu einem äusserst feinen Pulver, vermischte es dann mit reiner concentrirter Schwefelsäure, und liess es damit in einem verschlossenen Gefässe mehrere Tage lang zusammen stehen. Als er es dann mit vielem Wasser verdünnte, entstand eine starke Entwickelung von Wasserstoffgas, welche auswies, dass sich das Eisen jetzt oxydirte und dass sich dasselbe in dem Hämatin im nicht oxydirten Zustande befindet. Etwas von dem Hämatin löste sich dabei in der sauren Flüssigkeit auf;

*) Scheik. Onderzoek. II, 137.

aber der grösste Theil blieb ungelöst. Nach dem Auswaschen wurde ein Theil davon analysirt, wobei aber noch 4¾ Proc. Eisen darin gefunden wurden. Darauf wurde es von Neuem derselben Behandlung unterworfen, und es gab dann beim Vermischen mit Wasser wieder Wasserstoffgas und in der Flüssigkeit ein Eisenoxydulsalz aufgelöst. Es war jetzt ein dunkelbraunes Pulver, welches beim Verbrennen eine Spur von einer eisenhaltigen Asche zurückliess, so gering, dass sich ihr Gewicht nicht bestimmen liess. Bei der Verbrennungs-Analyse wurde es eben so zusammengesetzt gefunden, wie das eisenhaltige Hämatin, wenn davon der Eisengehalt abgezogen wird, nämlich $= C^{44}H^{44}N^6O^6$. Das eisenhaltige enthält dazu 1 At. Eisen. Dieses Metall ist also nicht die Ursache der rothen Farbe des Hämatins, und das Eisen ist darin nicht in Gestalt von Oxydul oder Oxyd enthalten.

Die Sanson'sche Methode, eisenfreies Hämatin hervorzubringen, wurde unter Mulder's Leitung von van Goudoever wiederholt. Es wurde danach wohl eisenfrei erhalten, aber stets chemisch verbunden mit Proteinschwefelsäure. Es ist jedoch nichts weniger als leicht, diese Verbindung rein zu erhalten.

Der Sanson'sche Farbstoff wurde durch Verbrennung analysirt und zusammengesetzt gefunden aus ($C = 76{,}438$):

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	56,963	84	57,08
Wasserstoff	5,799	114	6,32
Stickstoff	12,675	16	12,59
Sauerstoff	19,143	22	19,56
Schwefelsäure	4,470	1	4,45

$= C^{44}H^{44}O^{6}O^{6} + C^{40}H^{62}N^{10}O^{12}\dot{\bar{S}} = + 4\dot{H}.$

Es würde interessant sein zu wissen, wie sich dieser Körper gegen Kali, Bleioxyd, Silberoxyd und andere Basen verhält, indem es sich dabei zeigen würde, ob die hier theoretisch angenommenen 4 Atome Wasser darin als Wasser existiren, und ob sich das Hämatin zugleich dadurch abscheiden lässt.

Lymphe.

Nasse *) hat mit vieler Genauigkeit die Lymphe vom Pferde untersucht und dabei gefunden, dass sie im eigentlichen Sinne des Worts ein verdünntes Serum ist. Ich halte es für überflüssig, die darin aufgefundenen Bestandtheile aufzuzählen.

Parenchym der Lunge.

F. Boudet**) hat einige Versuche über die Zusammensetzung des Parenchyms der Lunge angestellt. Beim Malaxiren mit kaltem Wasser wird daraus ein wenig in den Gefässen zurückgebliebenes Blut ausgezogen und es enthält dann Albumin, welches beim Erhitzen coagulirt. Aber in diesem Wasser löst sich auch zugleich ein proteinartiger Körper auf, welcher daraus durch Essigsäure abgeschieden wird, und welcher in allen seinen Verhältnissen die Eigenschaften von Ca-

*) Pharmac. Centralblatt. 1844. S. 43. Aus Simons Beiträgen. H. 4. S. 449.

**) Journ. de Pharm. et de Ch. VI, 335.



sein besitzt. Nach der Behandlung mit kaltem Wasser ziehen Alkohol und Aether neutrales Fett, Oelsäure und Margarinsäure, die Verbindungen dieser beiden Säuren mit Natron und ein wenig Cholesterin aus, und werden sie damit siedend behandelt, so lösen sie einen Körper auf, der sich beim Erkalten wieder absetzt, und welcher in allen Beziehungen Fremy's Cerebrinsäure ähnlich ist. Ausserdem gibt die Alkohollösung eine kleine Portion von einem extractähnlichen Körper. Das so ausgezogene Parenchym gibt durch anhaltendes Kochen mit Wasser einen gelatinirenden Leim von aufgelöstem Zellgewebe, und das Ungelöste zeigt, besonders wenn man es vor dem Sieden prüft, mit Schwefelsäure, Salzsäure und Essigsäure alle die Verhältnisse, welche einem proteinartigen Körper zukommen, den Boudet für Fibrin hält. Es ist jedoch kein Grund vorhanden, hier vor anderen proteinartigen Körpern Fibrin zu vermuthen.

Die Asche von dem verbrannten Parenchym ist die den thierischen Stoffen gewöhnliche.

In Lungentuberkeln fand er lösliches Casein in einem bedeutenderen Verhältnisse, nämlich bis zu 8 Proc., so dass er es mit Casein aus Milch vergleichen konnte.

Athmen.

Gay-Lussac*) hat verschiedene Berechnungen über die von Magnus angestellten Versuche zur Bestimmung der verschiedenen Quantitäten von Luft, welche in dem venösen und arteriellen Blute enthalten sind (Jahresb. 1839, S. 551), mitgetheilt, wodurch er darzulegen sucht, dass der

*) Ann. de Ch. et de Phys.

Schluss, zu welchem Magnus dadurch geführt worden ist, dass nämlich die Kohlensäure von dem Blute abdunstet und dass Sauerstoffgas als solches absorbirt wird, ohne in der Lunge die Kohlensäure zu bilden, unrichtig sei und nicht durch die angeführten Versuche unterstützt werde. Magnus *) hat dagegen dargelegt, dass Gay-Lussac bei seiner Berechnung von einem unrichtigen Grunde ausgegangen ist, dass nämlich die von Magnus angegebenen, aus dem Blute gegangenen Quantitäten von Gas die ganze in denselben enthaltene Quantität sei, wovon er deutlich das Gegentheil angegeben hat, indem sie nur ausgezogene Portionen seien, in welchen die relativen Quantitäten von Kohlensäuregas, Sauerstoffgas und Stickgas verglichen wurden, stets mit dem Resultat, dass das arterielle Blut bedeutend mehr Sauerstoffgas als das venöse enthält.

In Betreff der Frage, ob Stickgas vom Blute abdunstet, wie aus Dulongs Versuchen folgte und was Boussingault's Versuche späterhin zu bestätigen schienen, hat der letztere **) neue Versuche angestellt. Er schloss eine Turteltaube in einen Käfich ein, fütterte sie lange Zeit mit Hirse, bevor der Versuch begonnen wurde, dann wog er ihr das Futter für jeden Tag genau ab, und sammelte ihre Excremente, welche einer Verbrennungs-Analyse unterworfen wurden. Ausserdem wurde die Turteltaube vor und nach dem Versuche gewogen. Durch Vergleichung des Stick-

*) Monatsbericht d. K. Preuss. Acad. d. Wissenschaften 1844. Juni. S. 234.

**) Ann. de Ch. et de Phys. XI, 433.

stoffgehalts in der verzehrten Hirse und des in den Excrementen zeigte es sich, dass die letzteren nicht mehr als ungefähr $\frac{7}{8}$ von dem in der Hirse enthaltenen Stickstoff enthielten, das übrige $\frac{1}{8}$ muss also beim Athmen gasförmig weggegangen sein, was ungefähr 1 Vol. Stickgas auf 100 Vol. ausgeathmeten Kohlensäuregases ausmacht.

Marchand *) hat sehr ausführliche und genaue Versuche über das Athmen der Frösche angestellt, deren allgemeine Resultate bestätigen, dass mehr Sauerstoffgas absorbirt wird, als dem in der ausgeathmeten Kohlensäure entspricht, so dass ungefähr 1 Vol. Sauerstoffgas absorbirt wird für 5 Vol. Kohlensäuregas, die ausgeathmet werden. Er fand ausserdem, dass die Kohlensäure-Bildung während der Nacht geringer ist als am Tage.

Das Athmen der Frösche geschieht am vollkommensten zwischen $+6^{0}$ und 14^{0}, und die Luft verändert sich in dieser Temperatur am meisten. Bei 0^{0} ist es schwach, so dass sich wohl Kohlensäure bildet, aber wenig oder kein Sauerstoffgas absorbirt wird. Dasselbe geschieht bei $+20^{0}$ und darüber. Ein gesunder Frosch, welcher 100 Grammen wog, athmete zwischen $+6^{0}$ und 14^{0} in 24 Stunden 0,157 Kohlensäure aus, worin 0,0589 Grm. Kohlenstoff enthalten sind. Wurde der Frosch in Sauerstoffgas gebracht, so brachte er eben so viel Kohlensäure hervor, wie in der Luft, aber dagegen absorbirte er mehr Sauerstoffgas, so dass auf 100 Volum. entwickelten Kohlensäuregases $36\frac{1}{8}$ Vol. Sauerstoffgas absorbirt wurden. In reinem sauerstofffreien Wasserstoff-

*) Journ. f. pract. Chem. XXXIII, 129.

gas athmeten die Frösche ebenfalls ein wenig Kohlensäuregas aus; aber sie wurden darin bald schläfrig und starben gewöhnlich innerhalb einer Stunde, ohne dann wieder belebt werden zu können.

Wurden die Frösche in einer Luft gelassen, die nicht gewechselt wurde, so athmeten sie mehr Kohlensäuregas aus, und alle Umstände schienen dafür zu sprechen, dass sie zugleich Stickstoff absorbirten. Mehrere Wochen lang ohne Nahrung in Wasser erhaltene Frösche absorbirten, je länger sie hungern mussten, immer weniger Sauerstoffgas, bis das verschwindende Sauerstoffgas zuletzt nur dem Sauerstoff in der Kohlensäure entsprach, deren Entwickelung ausserdem fortwährend abnahm.

Magensaft. Blondlot's im letzten Jahresberichte, S. 666, angeführte Angabe, nach welcher die Säure im Magensafte saurer phosphorsaurer Kalk sein sollte, hat Lassaigne*) veranlasst, einige neue Versuche darüber anzustellen, aus denen zu folgen scheint, dass die freie Säure darin von einer kleinen Quantität Salzsäure und hauptsächlich von Milchsäure ausgemacht wird. Sie wurden aus dem abgedunsteten Magensafte mit Alkohol ausgezogen, die Basen in dieser Lösung durch Schwefelsäure niedergeschlagen, und darauf Schwefelsäure, Salzsäure und Phosphorsäure durch Sättigen mit kohlensaurem Bleioxyd ausgefällt. Aus der abfiltrirten Lösung wurde das aufgelöste Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff abgeschieden und die Flüssigkeit zur Syrup-Con-

*) Journ. de Ch. med. X, 73 und 183.

sistenz verdunstet. Sie war dann scharf sauer und gab sowohl mit Baryterde als auch mit Zinkoxyd in Wasser auflösliche Salze. Diese Salze krystallisirten zwar nicht, aber die Ursache davon muss in den in Alkohol löslichen extractartigen Körpern gesucht werden, welche die Milchsäure begleiten. Schon Chevreul hat vor langer Zeit gezeigt, dass die Milchsäure ein Bestandtheil des Magensaftes ist.

Bernard *) hat gezeigt, dass Salze von weniger starken Säuren, wenn man sie in das Blut injicirt, ebenfalls mit ihrer Säure beitragen, den Magensaft sauer zu machen, so dass bei der Bildung des Magensaftes eine Theilung derselben in freie Säure und Basis stattfindet, wobei die freie Säure auf der Oberfläche der Schleimheit des Magens abgesondert wird. Selbst nach dem Injiciren von Kaliumeisencyanür findet man eisenhaltige Blausäure im Chymus.

Bekanntlich hängt die Bildung des Magensaftes und der Verdauungs-Process von dem 8ten Nerven-Paare ab. Bernard **) hat dies durch einige neue Versuche bestätigt, aus denen das Folgende angeführt werden mag: Er wählte zwei Hunde, von denen er dem einen die zum Magen führenden Nerven des 8. Nerven-Paars durchschnitt. Darauf gab er beiden Hunden eine Emulsion von süssen Mandeln und nach einer Weile Amygdalin. Der Hund, dessen Magennerven unbeschädigt waren, litt nicht im Mindesten davon, während der andere sehr rasch danach starb. Bei

*) Journ. de Pharm. et de Ch. VI, 428.

**) L'Institut, No 544. S. 186.

dem ersten war nämlich das Emulsin durch den Magensaft zerstört worden, so dass sich kein Bittermandelöl bilden konnte, bei dem anderen war es unverändert geblieben, so dass es Bittermandelöl bildete, von dem der Hund starb.

Nutrition. Die Untersuchungen über die Fettbildung, von denen ich im vorigen Jahresberichte, S. 681, einige Resultate mittheilte, sind fortgesetzt worden. Boussingault hat Playfair's Versuche, nach denen Kühe bei einem 4 Tage lang fortgesetzten Versuche mit der Milch 1¾ Pfund Butterfett mehr hervorbrachten, als das Fett in den verzehrten Nahrungsstoffen betrug, in genauere Prüfung gezogen, und dadurch gezeigt, dass Playfair 1) den Gehalt an fetten Körpern in dem Futter all zu niedrig angenommen hat, und 2) dass ein Versuch von 4 Tagen durchaus nichts beweist, aus einem Grunde, den er durch diese Versuche darlegt. Er hat nämlich in einem Versuche zwei Kühe 17 Tage lang mit Runkelrüben und in einem anderen Versuche 15 Tage lang mit Kartoffeln gefüttert. Die Thiere wurden vor und nach dem Versuche gewogen, und das mit der Milch und dem Kothe abgegangene Fett mit vieler Sorgfalt bestimmt.

Diese Untersuchungen gehören zu denen, welche man classische nennen kann, und sie flössen völlige Ueberzeugung von der Richtigkeit des Resultats ein. Die mehr schon als gewöhnliche Länge meines Berichts zwingt mich jedoch, die Einzelheiten derselben zu übergehen und nur das Hauptresultat daraus anzuführen. Es zeigte sich, dass in der That mehr Fett mit der Milch und dem Kothe von den Thieren abgegangen war, als

das Futter enthalten hatte, bei dem Versuche mit Runkelrüben 7,58 und bei dem Versuche mit Kartoffeln 4,01 Kilogrammen auf 14 Tage. Während dieser Zeit befand sich die Fett-Ausleerung in einem fortwährendem Abnehmen, und die Kühe verloren bei den Runkelrüben täglich 2½ Kilogramm an Gewicht, bis sie sich am 17ten Tage in einem so entkräfteten Zustande befanden, dass zur Erhaltung der Thiere der Versuch unterbrochen werden musste. Bei Kartoffeln verloren sie weniger, die eine Kuh 1,29 und die andere 1,04 Kilogramm für den Tag. Es folgt aus diesen Versuchen klar, was auch aus physiologischen Gründen vorausgesehen werden kann, dass wenn das Absonderungs-Organ für die Milch mit einer positiven Kraft aus den Flüssigkeiten des Thiers das Fett ausleert, was sie enthalten und was im Normalzustande nicht so unbedeutend ist, und dieses nicht aus der genossenen Nahrung ersetzt wird, es aus der, in dem thierischen Körper vorher vorhandenen Niederlage von Fett wieder weggenommen wird, um mit der Milch wieder ausgeleert zu werden, wodurch das Thier forwährend abmagert; und es wird daraus immer wahrscheinlicher, dass Zucker, Stärke, Albumin und andere Stoffe in der Nahrung unter diesen Umständen nicht zur Bildung von Fett angewandt werden. Boussingault stellte dann einen Gegenversuch mit 2 von denselben Kühen an, welche, nachdem sie einige Tage lang mit richtigem Heu gefüttert worden waren, 15 Tage lang abgewogene Quantitäten Heu bekamen, während dessen das Fett in den Ausleerungen dem Gewichte nach bestimmt und mit der Menge des Fetts in

dem Heu verglichen wurde. Die Kühe nahmen dabei täglich 1,33 bis 1,47 Kilogramme an Gewicht zu, und bei der Beendigung des Versuchs hatten sie 3,44 Kilogr. Fett weniger abgegeben, als das Futter enthalten hatte.

Boussingault zieht aus seinen Versuchen den Schluss, dass die Nahrung, die ein Thier verzehrt, für seine Erhaltung unzureichend sein kann, 1) wenn sie keine hinreichende Quantität von solchen stickstoffhaltigen Bestandtheilen enthält, die den täglichen Abgang an stickstoffhaltigen Stoffen in den Ausleerungen ersetzen können; 2) wenn sie nicht in ihren assimilirbaren Theilen eine Quantität von Kohlenstoff enthalten, um die mit den Ausleerungen und durch das Athmen abgehende Menge wieder ersetzen zu können; 3) wenn darin die Salze fehlen, besonders Kochsalz und phosphorsaure Erdsalze, welche den täglichen Abgang daran ersetzen können, und 4) wenn, wie in dem nun angeführten Versuche, irgend ein gewisser Körper durch die zufällige Wirksamkeit eines gewissen Organs in einem ungewöhnlich grösseren Verhältnisse ausgeleert wird und die Quantität dieses Körpers in der Nahrung nicht der Menge entspricht, welche das Organ absondert.

In derselben Beziehung sind auch Versuche von Letellier *) angestellt worden. Derselbe fütterte Turteltauben theils mit Rohrzucker allein und theils mit Rohrzucker und Eiweiss. Dabei nahm das Fett in den Körpern dieser Thiere fortwährend ab, bis zuletzt nach einigen Tagen, wo die Turteltauben starben, nur noch sehr wenig

*) Ann. de Ch. et de Phys. XI, 150.

davon übrig geblieben war. Selbst wenn die Turteltauben mit Butter gefüttert wurden, zeigte sich dasselbe Resultat. Wiewohl diese Versuche bestätigen, was die vorhergehenden darlegen, so lassen sich doch daraus wegen der Mangelhaftigkeit der Nahrung keine so zuverlässigen Resultate ziehen, wie aus den Versuchen von Boussingault.

Inzwischen sind auch Versuche mit einem davon abweichenden Resultate von Persoz *) angestellt worden, welche ich mit seinen eigenen Worten anführen will: „Es scheint mir nach den von mir beschriebenen Versuchen eine für die Wissenschaft gewonnene Erfahrung zu sein, dass Gänse Fett aus Nahrungsstoffen bilden können, welche kein Fett enthalten, da vier Gänse, von denen eine mit Maismehl (aus dem mit Aether alles Fett ausgezogen worden war), eine andere mit einem Gemenge von Kartoffelstärke und Casein (die ebenfalls von Fett befreit worden waren), und die beiden anderen mit einem Gemenge von Kartoffelstärke, Kartoffeln und Zucker gefüttert worden waren, an Gewicht zugenommen und mehr Fett hervorgebracht haben. Die Erfahrung zeigt ferner, dass Mais, welcher nicht von Fett befreit worden ist, noch kräftiger für die Hervorbringung von Fett wirkt. Die Gänse, welche mit fettfreien Stoffen gefüttert worden waren, behielten ihre Leber von gewöhnlicher Grösse und Farbe, so wie von 65—67 Grammen an Gewicht, während dagegen die, welche mit Mais gefüttert worden waren, eine blassere Leber und von 400 Grammen Mittelgewicht bekamen."

---

*) L'Institut, Nr. 573. p. 422.

Bernard und Barreswil*) haben über die Ernährung Versuche von anderer Art angestellt. Sie injicirten Auflösungen von Rohrzucker, Albumin und Leim in die Vena jugularis von Hunden, und fanden den injicirten Körper dann immer im Harn wieder. Der Rohrzucker hatte dabei seinen Charakter als Rohrzucker beibehalten. Dass sich Albumin, welches ein Bestandtheil des Bluts ist, sich im Harn wieder finden soll, wenn eine kleine Menge davon dem Blute eingemischt wird, klingt sonderbar, aber dies dürfte doch so verstanden werden können, dass sie Eiweiss aus Hühnereiern anwandten, welches nicht dieselbe Quantität von Schwefel enthält, wie das Albumin aus Blut, und dass es also aus diesem Grunde wieder besonders abgeschieden worden sein kann. Wurden dagegen diese Körper vor der Injection in dem Magensafte eines Hundes aufgelöst, durch dessen Einwirkung sie ähnlich verändert worden waren, wie dies in dem Magen selbst geschieht, so fanden sich die beiden ersteren nicht im Harn wieder, aber von dem Leim fanden sich immer noch Spuren darin.

Sacc**) hat eine Untersuchung angefangen, welche zum Gegenstande hat zu erforschen, welche Theile von den Nahrungsmitteln in dem Körper des Thiers, welches dieselben verzehrt, zurückbleiben. Diese Versuche sollen weiter fortgesetzt werden, und es ist noch all zu früh, daraus schon Resultate ableiten zu wollen.

Leber. F. Boudet***) hat eine vergleichende Unter-

*) Journ. de Pharm. et de Ch. V, 425.
**) Ann. der Chem. u. Pharm. LII, 77.
***) Journ. de Pharm. et de Ch. V, 341.

suchung über das gesunde Parenchym der Leber und über dasjenige ausgeführt, was während einer Krankheit in einen fettartigen Zustand übergegangen ist. Er fand in dem

	gesund.	verändert.
Neutrales Fett mit wenig fetten Säuren	1,60	30,20
Cholesterin	0,17	1,33
In Aether lösliches Extract	0,84	—
Festes, unlösliches Gewebe	21,00	13,32
Wasser	76,39	55,15.

Die kranke Leber schwamm auf Wasser.

Galle.

Theyer und Schlosser *) haben den Schluss ihrer Untersuchungen über die Galle mitgetheilt, welcher hauptsächlich die Analysen der daraus abgeschiedenen Körper enthält.

Das Bilin erklären sie von Neuen als identisch mit Liebig's Gallensäure, Bilifellinsäure, was sie mit einer Analyse beweisen, welche dafür vollkommen dieselbe Zusammensetzung ergeben hat, welche diese Säure besitzt.

Da sie beabsichtigten, meine Angabe zu widerlegen, so hätte ich erwartet, dass sie zur Bereitung des Bilins die von mir angewandte Methode befolgt haben würden. Anstatt dessen haben sie die Galle mit einem Bleisalz gefällt, den Niederschlag abfiltrirt, Schwefelwasserstoff in die Lösung geleitet, um Blei daraus abzuscheiden, die Flüssigkeit zur Trockne verdunstet, den Rückstand in Alkohol gelöst, die Basen durch Schwefelsäure abgeschieden, filtrirt, den Ueberschuss an Schwefelsäure durch kohlensaures Bleioxyd entfernt, die filtrirte Flüssigkeit zur Trockne ver-

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. L, 235.

dunstet und den Rückstand analysirt, ohne einmal die einfache Prüfung anzustellen um zu erforschen, ob sie Bilin oder Bilifellinsäure hatten, dadurch, dass man den erhaltenen Körper in Wasser auflöst und die Lösung mit Schwefelsäure vermischt, wodurch die Bilifellinsäure gefällt wird, aber nicht das Bilin. Und dies nennen sie ausser allen Zweifel setzen, dass Bilin und Bilifellinsäure einerlei seien.

Die Resultate ihrer Analyse sind folgende:

Bilifellinsäure (Gallensäure) C = 75,85:

	wasserhaltig.			Das Natronsalz.		
	Gefund.	At.	Berechn.	Gefund.	At.	Berechn.
Kohlenstoff	63,70	44	63,40	60,12	44	60,21
Wasserstoff	8,84	72	8,53	8,50	70	7,88
Stickstoff	3,45	2	3,36	3,30	2	3,19
Sauerstoff	24,01	13	24,71	21,13	12	21,67
Natron	—	—	—	6,95	1	7,05

$= \dot{H} + C^{44}H^{70}N^{2}O^{12}$, worin $\dot{H}$ durch $\dot{R}$ ersetzt wird (Vergl. Dumas's Analyse, Jahresbericht 1840, S. 672).

Fellinsäure (Choloidinsäure):

	Wasserhaltige Säure.			Silberoxydsalz.		
	Gefund.	At.	Berechn.	Gefund.	At.	Berechn.
Kohlenstoff	72,23	60	72,53	55,22	60	59,77
Wasserstoff	10,10	100	9,94	8,16	98	8,03
Sauerstoff	17,67	11	17,53	13,27	10	13,13
Silberoxyd	—	—	—	19,35	1	19,07

$= \dot{H} + C^{60}H^{98}O^{10}$. (Dumas' Analyse: Jahresb. 1840, S. 679).

Dyslysin:

	Gefunden	At.	Berechnet
Kohlenstoff	78,22	60	78,13
Wasserstoff	9,68	92	9,85
Sauerstoff	12,10	7	12,02



$= C^{60} H^{92} O^{7}$. Werden hier 4 Atome Wasser hinzugefügt, so hat man die Formel für Fellinsäure.

Cholsäure:

	Die wasserhalt. Säure.			Das Kalkzsalz.		
	Gefund.	At.	Berechn.	Gefund.	At.	Berechn.
Kohlenstoff	70,36	42	70,83	66,81	42	67,19
Wasserstoff	9,74	66	9,15	9,09	64	8,42
Sauerstoff	19,90	9	20,02	16,74	8	16,89
Kalk	—	—	—	7,36	1	7,50,

$= \dot{H} + C^{42} H^{64} O^{8}$. Diese Formel ist bestimmt nicht richtig. Der Unterschied zwischen dem berechneten und dem gefundenen Resultate ist in beiden Fällen sowohl im Kohlenstoff- als auch im Wasserstoffgehalte zu gross, und er wird für den Kohlenstoff noch viel grösser, wenn man ihn nach dem richtigen Atomgewicht berechnet. Wir haben schon eine Analyse dieser Säure von Dumas (Jahresb. 1840, S. 682), welche von der hier angegebenen abweicht.

Sie haben gefunden, dass auch Oxalsäure im grossen Ueberschuss und unter dem Einfluss von Wärme Choloidinsäure hervorbringt. Aber sie haben sich durchaus nicht darum bekümmert in Betracht zu ziehen, was ich über zwei gleichzeitig gebildete, harzartige und in ihren Eigenschaften verschiedene Säuren: Fellinsäure und Cholinsäure gesagt habe, und wahrscheinlich ist das, was sie analysirten, ein Gemenge von beiden gewesen.

Wird die Galle mit concentrirter Salpetersäure behandelt, so findet eine heftige Einwirkung statt. Auf der Flüssigkeit schwimmt dann eine geringe Menge von einem fettartigen Körper, und beim Erkalten schiessen aus derselben krystallinische

Körner an, welche nach dem Abwaschen und Auflösen in Alkohol in Nadeln wieder anschiessen. Sie sind eine in Wasser unauflösliche Säure, welche aus 59,31 Kohlenstoff, 7,72 Wasserstoff und 32,97 Sauerstoff besteht. Ihr Silbersalz bestand aus 29,84 Kohlenstoff, 3,55 Wasserstoff, 13,96 Sauerstoff und 52,65 Silberoxyd. Sie konnten diese Säure nur ein Mal erhalten.

Kemp *) hat mehrere Analysen von der sogenannten Gallensäure aus der Galle von verschiedenen Thieren mitgetheilt, woraus ich folgende Resultate ausziehe: Aus der Galle vom

	Ochsen	Mensch.	Tieger	Leopard
Kohlenstoff	64,60	68,40	69,6	59,80
Wasserstoff	9,40	10,13	11,8	9,49
Stickstoff	3,40	3,44	6,0	4,60
Sauerstoff	22,38.	18,03.	12,6.	26,11.
100 Th. Natron sättigen	6,53.	6,6.	5,2.	4,6.

In einer späteren Schrift **) führt Kemp an, dass er Liebig schon 1842 mit dem Product von der Einwirkung der Salpetersäure auf Galle bekannt gemacht habe (Theyer und Schlosser verschweigen dies in ihrer Abhandlung), und dass dasselbe nach seiner Analyse aus 64,5 Kohlenstoff, 8,7 Wasserstoff und 26,8 Sauerstoff zusammengesetzt sei.

Platner ***) hat einen krystallisirten Körper aus der Galle beschrieben, welcher, so weit man

*) A letter to Prof. Liebig on some misrepresentations contained in the second edition of his work, entitled Animal Chemistry. Lond. 1844. Auch in Buchn. Rep. Z. R. XXXV, 152.

**) Chem. Gazette, Nr. 401, p. 297.

***) Ann. der Ch. u. Pharm. LI, 105.

aus der Bereitungsweise und aus den Eigenschaften schliessen kann, nichts anderes als Cholsäure gewesen ist.

Er bemerkt, dass meine Angabe, nach welcher der grüne Körper, welcher in der Galle aus Cholepyrrhin gebildet wird, mit Blattgrün identisch sei, nicht richtig sein könne, weil er Stickstoff enthalte. Aber wir haben im Vorhergehenden aus Mulders Analyse ersehen, dass das Blattgrün ebenfalls Stickstoff enthält.

Pettenkofer*) hat ein vortreffliches Reagens zur Entdeckung von Galle bei thierchemischen Analysen gefunden, welches darauf beruht, dass Bilin und Bilifellinsäure mit Zucker und Schwefelsäure eine prächtig violette Farbe hervorbringen, ähnlich der einer Lösung von übermangansaurem Kali. Die Lösung, in welcher man einen Gehalt an Galle vermuthet, wird in ein Probirglas gegossen und vorsichtig concentrirte Schwefelsäure in kleinen Portionen nach einander hinzu getropft, so dass sich die Masse nicht über + 60° erhitzt. Sind dann $\frac{2}{3}$ vom Volum der Flüssigkeit Schwefelsäure hinzugekommen, so tropft man einige wenige, 4—5 Tropfen von einer Lösung von Zucker in 4 Theilen Wasser hinein und schüttelt damit um, wodurch dann die Farbe hervorkommt. Hat man es mit in saurem Wasser nicht löslichen Gallenproducten zu thun, z. B. mit freier Bilifellinsäure, so werden sie mit Alkohol ausgezogen, die Lösung auf einem Uhrglase verdunstet, der Rückstand nach dem Erkalten mit Schwefelsäure angerührt und dann ein wenig Zuckerlösung mit ei-

*) Ann. der Chem. u. Pharm. LII, 90.

nem Glasstabe hinzugefügt. Stärke und Traubenzucker wirken wie Rohrzucker, aber nicht Mannazucker. Fellinsäure und Cholsäure bringen diese Reaction nicht hervor.

Will man eine Lösung auf ihren Zuckergehalt prüfen, so setzt man sie zu einem vorher gemachten Gemische von Galle und Schwefelsäure, und bringt so die Farbe hervor. Auf diese Weise entdeckt man leicht Traubenzucker in Mannazucker. Aber Stärke muss vorher immer durch Alkohol abgeschieden worden sein.

Verbrannter Dünger.

Braconnot *) hat eine Probe von verbranntem Viehdünger (beurre noir) analysirt und darin gefunden:

Kohlensaures Ammoniak	Spur
Huminsaures Kali-Ammoniak	1,15
Fette Säure, mit denselben Basen verbunden	0,08
Kohlensaures Kali	0,06
Chlorkalium	0,21
Zu Humus verwestes Stroh	12,40
Feiner zertheiltes Humin	3,63
Kohlensauren Kalk	3,30
Phosphorsauren Kalk	0,45
Sand und unbestimmte Erde	6,52
Schwefelsaures und phosphorsaures Kali	Spur
Wasser	72,20.

Knochen.

Ueber die Knochen und Knorpel der verschiedenen Wirbelthier-Klassen ist eine ausführliche und vortreffliche Arbeit von v. **Bibra** **) heraus-

*) Ann. de Ch. et de Phys. XII, 212.

**) Chemische Untersuchungen über die Knochen und Zähne des Menschen und der Wirbelthiere, mit Rücksicht auf ihre physiologischen und pathologischen Verhältnisse, von Dr. Freiherrn Ernst v. Bibra. Schweinfurt, 1844.

gekommen. Sie ist ein wichtiger Beitrag, sowohl für die chemische Physiologie als auch für die Zoologie. Natürlicherweise kann daraus hier kein Auszug gemacht werden, und ich halte dies auch nicht für erforderlich, da niemand, welcher sich für diesen Gegenstand interessirt, diese Arbeit, welche mehrere Hundert Analysen enthält, entbehren kann. Im Allgemeinen will ich nur anführen, dass v. Bibra das Vorhandensein von Fluorcalcium in den Knochen bestätigt gefunden hat. Dagegen konnte er niemals arseniksaure Kalkerde nach der empfindlichsten Arsenikprobe, welche wir besitzen, darin entdecken. Dadurch, dass er den Gehalt an Kohlensäure, Phosphorsäure, Kalkerde und Talkerde einzeln durch directe Versuche bestimmte, hat es sich gezeigt, dass die phosphorsaure Kalkerde in den Knochen nicht $\dot{C}a^3\ddot{\overline{P}}$ ist, wie einige Chemiker kürzlich zu behaupten angefangen haben, sondern $= \dot{C}a^8\ddot{\overline{P}}^3$, d. h. $= 2\dot{C}a^3\ddot{\overline{P}} + \dot{C}a^2\ddot{\overline{P}}$, so wie wir sie nach älteren Versuchen angenommen hatten.

Als Beispiele seiner analytischen Angaben will ich folgende Analysen von Menschenknochen anführen:

	Femur	Tibia	Fibula	Humerus	Ulna	Sternum	Vertebrae
Phosphors. Kalk mit Fluorcalc.	57,42	57,18	57,39	58,03	57,52	42,63	44,28
Kohlensaurer Kalk	8,92	8,93	8,92	9,04	8,97	7,19	8,00
Phosphrs. Talkerde	1,70	1,70	1,63	1,59	1,72	1,11	1,44
NaCl. u. frei. Natron	0,60	0,61	0,60	0,59	0,67	0,50	0,53
Knochenknorpel	29,54	29,58	29,49	29,66	29,14	46,57	43,44
Fett	1,82	2,00	1,97	1,09	1,99	2,00	2,31

Der Unterschied zwischen dem Knorpelgehalt in den langen Knochen, so wie in dem Sternum

und der Wirbelknochen ist bemerkenswerth. Os ilei enthielt 38,26 Proc. Knorpel.

Folgendes sind Beispiele der Verschiedenheit der Knochen von verschiedenen Thierarten:

Phosphors. Kalkerde mit	Falco gallinaceus Femur	Haushahn Femur	Rana esculenta Femur	Caluber natrix Verteb.	Lachs Vertb.	Hecht Vertb.
Fluorcalcium	61,76	59,82	59,48	59,41	36,64	42,73
Kohlens. Kalkerde	6,66	10,89	2,25	7,82	1,01	9,88
Phosphors. Talkerde	1,00	1,13	0,99	1,00	0,90	0,93
Salze	0,82	0,97	1,78	0,73	0,83	1,00
Knochenknorpel	28,68	26,17	30,19	24,93	21,80	35,71
Fett	1,08	1,02	5,31	6,11	38,82	9,75

Die Arbeit schliesst mit der Untersuchung der Knorpel.

Haare.

Wimmer*) gibt als eine vortreffliche Methode, um graue Haare dunkelbraun zu färben, an, dass man sie mit einer Lösung von Pyrogallussäure (Brenzgalläpfelsäure) mit der Vorsicht befeuchtet, dass nicht die Haut davon berührt wird, weil diese sonst auch dadurch braun gefärbt würde. Er bereitet die Pyrogallussäure aus Galläpfelextract durch Sublimation in dem Mohr'schen Apparate für Benzoësäure.

Harn.

Ueber den Harn hat Liebig**) einen Artikel verfasst, welcher den Hauptzweck hat zu beweisen, dass ich einen Irrthum begangen habe, indem ich darzulegen suchte, dass Milchsäure in dem Harn, in der Lackmus röthenden Flüssigkeit, welche Wasser aus Fleisch auszieht, und in mehreren anderen thierischen Flüssigkeiten theils frei und theils in Gestalt eines milchsauren Salzes

*) Buchn. Repert. z. R. XXXIII, 83.

**) Ann. d. Ch. u. Pharm. L, 161.



enthalten sei, während er und seine Eleven dargelegt haben, dass in dem lebenden Körper, dass sie selbst nicht in der frischen Milch enthalten sei, keine Milchsäure vorkomme.

Liebig berichtet ausführlich, wie ihm alle Versuche missglückt seien, Milchsäure zu erhalten oder milchsaures Zinkoxyd hervorzubringen. Da dieses nicht glückte, so liess er den Harn faulen, wobei nach seiner Annahme die Milchsäure nicht verändert werden soll, während andere organische Stoffe zerstört werden; aber auch dann glückte es ihm nicht eine Spur Milchsäure zu finden. Er hat dabei Lehmann's vortreffliche Untersuchung über den Gehalt an dieser Säure in dem Harn (Jahresb. 1844, S. 629) ganz unbeachtet gelassen. Dagegen hat Liebig ein Paar recht interessante Entdeckungen gemacht, von denen die eine darin besteht, dass der Menschenharn Hippursäure enthält, und die andere, dass sich in dem gefaulten Harn sehr viele Essigsäure gebildet hat während die Hippursäure in Benzoësäure verwandelt worden ist.

Er verdunstet gesunden Harn bis zur Syrupdicke, setzt ein wenig Salzsäure hinzu und schüttelt dann mit einem gleichen Volum Aether. Gewöhnlich mischen sich beide zu einer schleimigen Masse, die sich nicht trennt, was aber sogleich stattfindet, wenn man sie nach einstündiger Ruhe mit $1/_{20}$ ihres Volums Alkohol vermischt. Die Aetherlösung wird abgenommen, mit Wasser geschüttelt, welches ein wenig Harnstoff auszieht, und nach dem Abscheiden des Wassers verdunstet, wobei sie die Hippursäure krystallisirt zurücklässt, aber braun gefärbt, welche Farbe aber



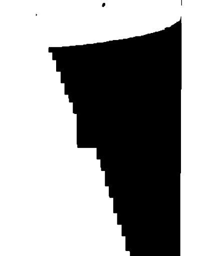
durch Behandeln mit Thierkohle weggenomm
werden kann. Die Krystallform und Zusamme
setzung der gereinigten Säure stimmen mit d
der Hippursäure aus Pferdeharn überein.

Dann vermischte er das verdunstete Produ
von gefaultem Harn mit Schwefelsäure und d
stillirte das Gemische, wobei verdünnte Essi
säure in die Vorlage überging, welche beim Sä
'igen mit kohlensaurem Bleioxyd ein unlöslich
'leisalz in reichlicher Menge absetzte, welch
benzoësaures Bleioxyd erkannt wurde. Selb
gefaulte Harn setzte nach dem Vermische
Schwefelsäure im Ueberschuss in der Ru
e Krystalle von Benzoësäure ab, welche dur
ation gereinigt werden konnten. An
nzoësäure wurde analysirt, um mit S
erkannt zu werden.

ıgenannter hat folgende Methode ang
Hippursäure aus Menschenharn au
Man verdunstet den Harn, zieht de
it Alkohol aus, destillirt den Alko
, löst den Rückstand in warmem
Chlorgas in die Lösung bis zu
Iarnstoffs, und concentrirt die Lö
rd sie noch warm mit Salzsäure
n beim Erkalten die Hippur
sst.

hat den Harn von einem 13jäh
ıcht, welcher völlig so viel
wie Kuhharn, und diese
f ähnliche Weise darge

S. 879.
II, 86.



stellt werden. Das Mädchen war kränklich und nervenleidend, und ass nur Brod und Aepfel. Sobald sie dann thierische Kost zu sich nahm, verschwand die Hippursäure im Harn.

Wiewohl Liebig in dem Harn keine organische Säure entdecken konnte, welche ein in Wasser lösliches und in Alkohol unlösliches Zinksalz gibt, wie die Milchsäure, so ist doch eine solche darin von Heintz*) entdeckt worden.

Heintz erhielt sie aus eingekochtem Harn auf die Weise, dass er den Rückstand mit Alkohol übergoss, welchen er mit Salzsäure vermischt hatte. Die dabei erhaltene saure Flüssigkeit wurde mit Bleioxyd gesättigt, filtrirt und verdunstet, und mit einer concentrirten Lösung von Oxalsäure versetzt, welche oxalsauren Harnstoff abschied, von dem das saure Liquidum ausgepresst, dann eingetrocknet und in Alkohol aufgelöst wurde. Die Lösung in Alkohol wurde mit fatiscirter Oxalsäure vermischt, um einen Rückhalt von Natron auszufällen, filtrirt, mit kohlensaurem Bleioxyd gesättigt und mit basischem essigsauren Bleioxyd gefällt. Der Niederschlag wurde durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die Säure abfiltrirt und mit Barythydrat eingekocht, wobei sich viel Ammoniak entwickelte. Die filtrirte Lösung des Barytsalzes wurde mit einer Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd gefällt, so hinzugesetzt, dass noch eine Spur von dem Barytsalze unzersetzt blieb. Beim Verdunsten setzte sich dann das neue Zinksalz in feinen, mikroscopischen Krystallen ab, deren Form zwar der von milchsaurem Zinkoxyd

*) Poggend. Ann. LXII, 602.

ähnlich war, aber während die von diesem zweiseitig zugespitzt sind, waren die erhaltenen Krystalle an den Enden gerade abgestumpft und ausserdem schwerer löslich als das milchsaure Zinksalz. Dieses Salz, gehörig durch Umkrystallisiren gereinigt und in Wasser durch Schwefelwasserstoff zersetzt, gab eine zinkfreie Säure, welche nach starker Concentrirung in rechtwinkligen Prismen oder Tafeln anschoss. Diese Säure ist sehr leicht löslich in Wasser, wodurch sie sich von der Hippursäure unterscheidet. Sie ist auch nicht Milchsäure, weil diese nicht krystallisirt. Sie enthält Stickstoff in ihrer Zusammensetzung, indem ihr mit einem Ueberschuss an Kali eingekochtes Kalisalz beim Glühen eine bedeutende Menge von Ammoniak gibt.

Diese Säure schmeckt sehr sauer, ist in Wasser leichter als in Alkohol löslich, und wenig löslich in Aether. Mit Ammoniak bildet sie ein Salz, welches beim Verdunsten sauer wird und in diesem Zustande krystallisirt erhalten wird. Ihr Kalisalz wird nicht durch die Salze von Bleioxyd, Silberoxyd und Kupferoxyd gefällt; wird aber nach dem Vermischen mit Kupferoxydsalz noch Kali hinzugefügt, so bekommt die Flüssigkeit eine dunklere Farbe, aber das Kupferoxyd wird nicht ausgefällt. Von 50 Pfund Harn wurde ungefähr ½ Gramm erhalten.

Eine ähnliche Zinkverbindung hat Pettenkofer*) auf eine einfachere Weise erhalten. Er verdunstete zuerst den Harn im Wasserbade, setzte ein wenig Natron hinzu, um den Rückstand zu

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. LII, 97.

neutralisiren, zog ihn dann mit Alkohol aus und versetzte die Alkohollösung mit einer concentrirten Lösung von Chlozink in Alkohol. Dadurch schied sich zuerst eine amorphe Masse ab, und nachher bildeten sich in völliger Ruhe allmälig kleine, körnige Krystalle; welche später so zunahmen, dass sie eine zusammenhängende Krystallkruste bildeten, die durch Kochen mit einer hinreichenden Quantität Wassers aus der amorphen Masse aufgelöst werden konnte. Aus der Lösung in Wasser wurde das Salz durch Verdunsten in feinen Nadeln krystallisirt erhalten, welche dem milchsauren Zinkoxyd ähnlich waren und sich unter einem Mikroscope als 4seitige, an den Enden schief abgestumpfte Nadeln zu erkennen gaben.

Durch Kochen mit Alkohol, worin sie unlöslich waren, wurde ein Rückhalt von Chlorzink und organischen Stoffen ausgezogen. Das Salz wurde in der Wärme mit Barythydrat zersetzt, welches das Zinkoxyd abschied, was einen Hinterhalt von gefärbten organischen Stoffen mitnahm.

Pettenkofer fand, dass das Zinksalz nicht aus einer organischen Säure und Zinkoxyd besteht, sondern aus Chlorzink, verbunden mit einem organischen Körper, welchen er auf folgende Weise zu isoliren suchte. Die Barytverbindung wurde bis zur Trockne verdunstet und der Rückstand in Spiritus aufgelöst. Dann wurde die Baryterde durch Schwefelsäure ausgefällt, die Flüssigkeit filtrirt, und mit Bleioxyd gekocht, wodurch Schwefelsäure und Salzsäure ausgefällt wurden. Das in der Lösung zurückgebliebene Chlorblei wurde daraus durch wasserfreien Alkohol abge-

schieden, und was dann noch von ungelöstem Bleioxyd zurückgeblieben sein konnte, durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen. Die filtrirte Flüssigkeit gab nach dem Verdunsten einen weissen, krystallinischen, neutralen Körper, welcher schwach aber etwas bitter und hintennach salzähnlich schmeckte. Er löste sich leicht in Wasser und Alkohol, schmolz beim Erhitzen, verkohlte sich, roch dabei nach Ammoniak, und liess sich, wiewohl schwierig, aber doch ohne Rückstand verbrennen. Die Lösung in Alkohol wurde nicht durch Platinchlorid gefällt, aber sie gab mit Chlorzink die vorhin angeführte Verbindung.

Er wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	39,3	8	39,2
Wasserstoff	7,0	16	6,4
Stickstoff	34,0	6	34,7
Sauerstoff	19,7	3	19,7.

In welchem Verhältnisse die Zinkverbindungen von Heintz und Pettenkofer zu einander stehen, ist eine Frage, welche zu entscheiden noch übrig ist.

Harnsäure. J. Davy *) hat das Verhalten des harnsauren Ammoniumoxyds untersucht, wenn man es einige Tage lang in der Luft dem Einfluss des directen Sonnenlichts aussetzt. Es zeigte sich, dass es sich unter Absorption von Sauerstoff in oxalsaures Ammoniak verwandelt. Zu dem Versuche wurde der Koth von einem Pelikan angewandt, welcher hauptsächlich aus harnsaurem Ammoniumoxyd besteht, und der Zweck, weshalb der Ver-

*) Phil. Mag. XXV, 142.



such angestellt wurde, war, die Ursache aufzuklären, warum der Guano, welcher aus Vogelmist entsteht, hauptsächlich oxalsaures Ammoniumoxyd enthält.

Gregory *) hat verschiedene Untersuchungen über die Metamorphosen-Producte der Harnsäure angestellt.

Metamorphosen-Producte von der Harnsäure. Alloxantin.

1) Wenn man Alloxan aus Harnsäure mit Salpetersäure bereitet, so erhält man nach dem Auskrystallisiren des Alloxans eine saure Mutterlauge, welche noch viel von diesem Körper aufgelöst enthält, was nicht daraus abgeschieden werden kann. Gregory hat nun gefunden, dass sie zur Bereitung des Alloxantins angewandt werden kann, wenn man Schwefelwasserstoffgas hineinleitet, so lange dieses darauf einwirkt, wobei Alloxantin und Schwefel niederfallen. Das erstere wird durch $\frac{1}{4}$ oder $\frac{1}{2}$stündiges Kochen mit Wasser aufgelöst, und wird die Lösung mit ein wenig Salzsäure vermischt und siedend filtrirt, so schiesst daraus beim Erkalten im Laufe von 24 Stunden das Alloxantin an. War noch nicht alles aufgelöst worden, so kocht man den Rückstand mit der Mutterlauge, welche ausserdem ein wenig mehr Alloxantin durch Verdunsten gibt.

Dialursäure.

2) Die saure Mutterlauge, aus welcher sich Alloxan abgeschieden hat, kann (gleichwie die von Alloxantin) zur Bereitung von dialursaurem Ammoniumoxyd angewandt werden. Sie wird fast, aber nicht völlig mit Ammoniak gesättigt und dann mit Ammoniumsulfhydrat im Ueberschuss versetzt, bis sich der anfänglich abgeschie-

*) Phil. Mag. XXIV, 186.

dene Schwefel darin wieder aufgelöst hat. Das dialursaure Ammoniak bildet sich dabei so reichlich, dass die Flüssigkeit dadurch breiförmig wird, sich aber beim Erhitzen darin wieder auflöst. Geschieht diese Lösung nicht vollständig, so muss mehr Ammoniumsulfhydrat hinzugesetzt werden, bis sich alles aufgelöst hat. Beim Erkalten schiesst dann das Salz daraus an; die Krystalle werden auf ein Filtrum gebracht und gewaschen, zuerst mit einer schwachen Lösung von Ammoniumoxydhydrat in Wasser, darauf mit Alkohol, der mit ein wenig von diesem Schwefelsalz vermischt ist, und zuletzt mit reinem luftfreien Alkohol, bis dieser farblos durchgeht, worauf man die Krystalle sogleich auspresst und im luftleeren Raume trocknet. Es verträgt nicht die Luft oder das Trocknen in der Luft, indem das sonst farblose Salz darin blutroth wird. Das Salz bildet kleine, seideglänzende Krystalle. Gregory analysirte es, und er bekam dabei dasselbe Resultat, wie Liebig und Wöhler.

Es ist bekannt, dass es diesen Chemikern, welche das Salz entdeckten, nicht glückte, die Säure daraus zu isoliren. Dieses geschieht nach Gregory sehr leicht, wenn man das Salz durch Erhitzen in einem Ueberschuss von Salzsäure auflöst, worauf beim Erkalten der Lösung die Dialursäure daraus anschiesst, höchst ähnlich dem Alloxantin.

Sie ist eine starke Säure, welche mit Kali und Ammoniumoxyd schwerlösliche und mit Baryterde ein fast unlösliches Salz bildet, welche sich daher abscheiden, wenn man sie mit den Chlorverbindungen dieser Radicale vermischt. Lässt man sie in Wasser aufgelöst der Luft ausgesetzt ste-



stehen, so geht sie unter Absorption von Sauerstoff in Alloxantin über. Man bemerkt den Fortgang dieser Veränderung durch einen Zusatz von Barytwasser, welches in der unveränderten Säure einen weissen Niederschlag gibt, der aber in dem Maasse, als sich das Alloxantin bildet, blassroth, purpurroth und zuletst violett wird. Krystalle, welche in der Lösung liegen, erleiden diese Veränderung ebenfalls allmälig. Die Säure besteht nach Gregory's Analyse aus $\dot{H} + C^8H^6N^2O^7$, also ganz so, wie Wöhler und Liebig sie nach der Zusammensetzung des Ammoniumoxydsalzes berechnet haben.

Gregory glaubt, dass das dimorphe Alloxatin dieser Chemiker (Jahresb. 1839, S. 607) diese Dialursäure gewesen sei, entweder rein oder gemengt mit ein wenig Alloxantin.

Zweifach-thionursaures Ammoniumoxyd.

Zweifach-thionursaures Ammoniumoxyd wird immer leicht erhalten, wenn man die Lösung des neutralen Salzes genau mit derjenigen Quantität Salzsäure vermischt, welche erforderlich ist, um die Hälfte der Base daraus wegzunehmen.

Neue Alloxanschweflige Säure.

Wird eine in der Kälte völlig gesättigte Lösung von Alloxan in Wasser mit einer gesättigten Lösung von schwefliger Säure in Wasser im geringen Ueberschuss vermischt und dann kaustisches Kali hinzugesetzt, bis sich eine Spur von alkalischer Reaction zeigt, so setzt sich ein Kalisalz in Krystallen ab, welche durch Umkrystallisiren gross und regelmässig erhalten werden. Dasselbe besteht aus 1 Atom Kali, 1 At. Alloxan und 2 At. schwefliger Säure. Er nennt die Säure *Alloxanschweflige Säure*; aber es ist ihm nicht geglückt, sie zu isoliren.

Alloxansäure. Gregory fand, dass eine Lösung von Alloxantin in Wasser, nachdem sie lange Zeit der Luft ausgesetzt gewesen ist, allmälig die Eigenschaft verliert, mit Barytwasser einen veilchenblauen Niederschlag zu geben, so dass dieser zuletzt farblos wird. Die Lösung gibt nach dem Verdunsten Krystalle von einer Säure, welche das Ansehen und die Eigenschaften der Alloxansäure hat.

Blauer Harn. Man hat zuweilen Harn gefunden, der blau war durch Berlinerblau und zuweilen auch durch einen Körper, welcher sich ähnlich wie Indigblau verhielt. Reinsch*) hat ein blaues Harnsediment untersucht, dessen Farbstoff von anderer Natur war. Es war nicht löslich in Wasser, aber auflöslich in Alkohol und Aether, und diese Auflösungen hatten von nur wenig darin enthaltener Substanz eine starke Farbe. Beim Eintrocknen veränderte sich die Farbe; die Aetherlösung wurde roth und die Alkohollösung gelbgrün. Diese Lösungen veränderten nicht ihre Farbe durch ein wenig Schwefelsäure, oder durch kaustisches Ammoniak, aber wohl durch starke Schwefelsäure, welche sie grün färbte. Sowohl Kalihydrat als auch blosse Verdünnung mit Wasser nahm die Farbe ganz weg.

Du Mênil**) hat ein blaues Harnsediment untersucht, welches von derselben Art gewesen zu sein scheint.

Uebergang der Heilmittel in den Harn. Laveran und Millon***) haben interessante Untersuchungen angestellt über den Uebergang

*) Jahrb. f. pract. Pharm. VIII, 93.
**) Archiv der Pharm. XXXIX, 48.
***) Ann. de Ch. et de Phys. XII, 135.



T

über die Löslichkeit verschiedener Salze nach

Wasser lösen bei

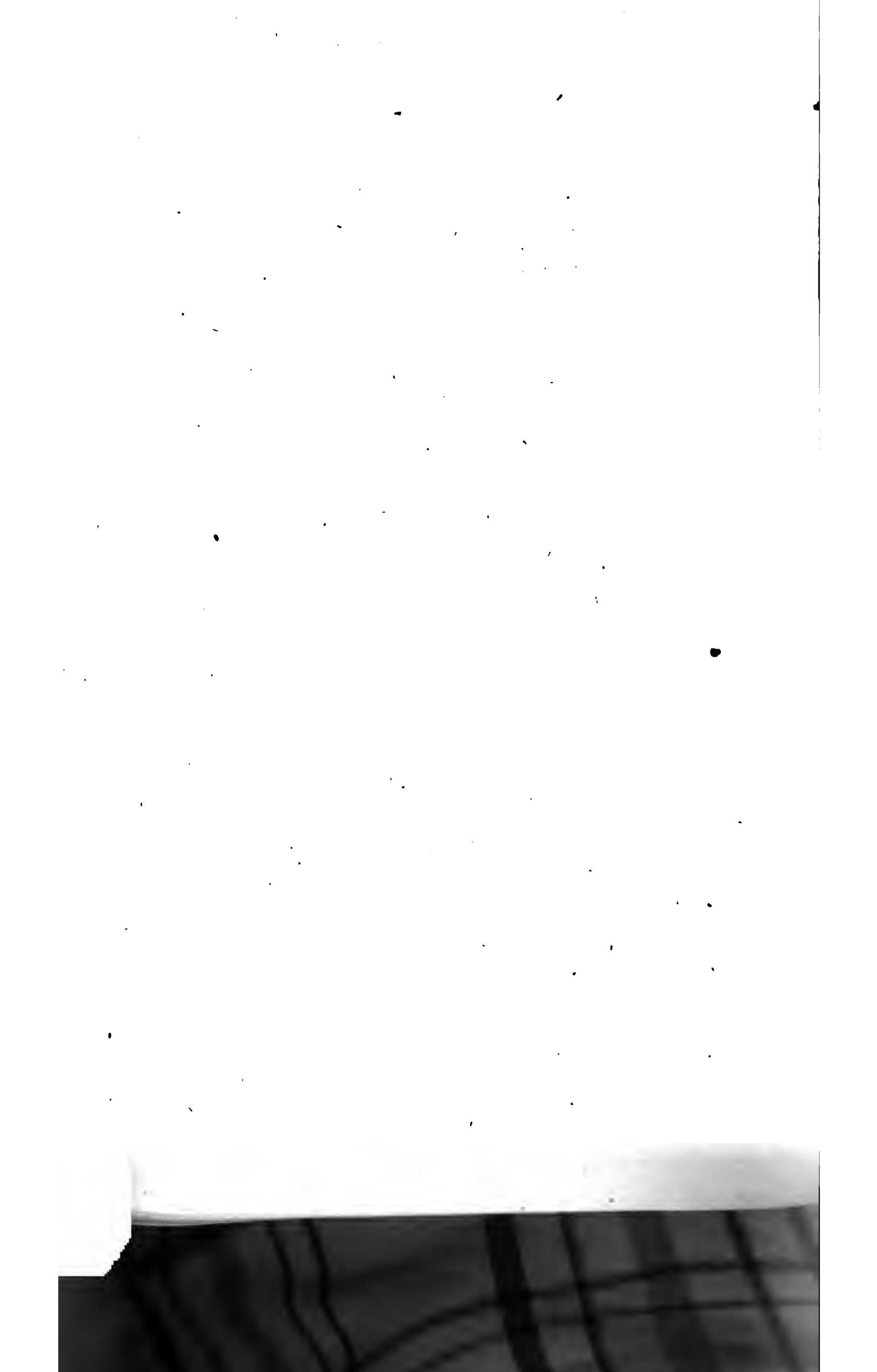
Temperatur.	Krystallisirte Borsäure.	Arsenige Säure.	Barylerde.	Strontianerde.	Wasserfreies Jodkalium.	Krystallisirtes Kalium-eisencyanür.	Wasserfreies neutrales chromsaures Kali.	Wasserfreies zweifach-oxalsaures Kali.	[illegible]
0°	3,65	1,08	2,40	0,56	138,51	22,68	61,39	3,08	[illegible]
+10°	5,68	1,25	3,42	0,71	140,67	29,84	62,63	5,20	[illegible]
20°	7,65	1,59	4,83	0,99	143,62	37,17	63,90	6,89	[illegible]
30°	8,86	2,18	5,98	1,52	146,99	44,55	65,13	8,13	[illegible]
40°	11,16	2,89	7,18	2,17	152,04	52,21	66,33	10,09	[illegible]
50°	12,66	3,75	8,52	2,99	160,12	60,04	67,47	11,92	[illegible]
60°	16,13	4,85	9,53	3,72	169,24	68,00	68,88	14,05	[illegible]
70°	21,54	6,02	10,00	5,13	178,71	76,14	69,91	16,83	[illegible]
80°	26,48	7,58	11,87	6,68	188,88	84,40	70,94	18,49	[illegible]
90°	32,33	9,20	12,94	8,11	199,05	92,64	72,06	25,38	[illegible]
100°	39,80	10,98	14,07	10,43	211,25	104,79	73,26	33,67	[illegible]
110°	—	—	—	—	—	—	—	—	—
117°	—	—	—	—	223,58	—	—	—	—
130°	—	—	—	—	—	—	—	—	—
140°	—	—	—	—	—	—	—	—	—
179°	—	—	—	—	—	—	—	—	—



l l e

geführten Untersuchung von Poggiale. 100 Theile
tzten Temperaturen auf:

Phosphorsaures Natron mit 1 At. Wasser.	Wasserfreies Chlorstrontium.	Wasserfreie salpetersaure Strontionerde.	Wasserfreies Chlorcalcium.	Wasserfreie salpetersaure Kalkerde.	Chlorammonium.	Wasserfreies schwefelsaures Ammoniumoxyd.	Salpetersaures Bleioxyd.	Chlorblei.	Wasserfreies salpetersaures Kupferoxyd.
1,55	45,81	40,16	64,37	84,20	31,91	63,48	34,98	0,56	52,31
4,10	49,23	46,44	67,11	91,67	35,00	66,31	44,15	0,63	81,56
11,08	52,98	54,26	70,28	94,08	38,43	69,89	53,18	0,74	115,50
19,95	56,33	61,95	73,98	96,33	42,12	75,08	62,30	0,81	131,52
30,88	60,57	69,98	78,08	100,42	46,22	80,50	71,63	0,99	140,82
43,31	65,38	78,60	82,52	107,50	50,13	86,48	80,96	1,25	146,57
55,29	71,93	86,26	88,43	116,13	54,04	92.53	89,20	1,64	151,62
68,72	78,28	94,39	95,06	127,66	58,60	99,09	97,89	2,13	—
81,29	85,92	102,10	102,70	149,58	64,26	105,92	106,15	2,81	156,10
95,02	93,11	110,33	110,63	163,90	71,23	113,05	115,08	3,48	158,25
108,20	101,52	119,25	119,13	182,15	80,27	116,83	124,25	4,26	160,33
—	—	—	127,36	—	—	—	—	—	—
—	116,57	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	145,12	—	—	—	—	—	—
—	—	—	149,64	—	—	—	—	—	—
—	—	—	324,60	—	—	—	—	—	—



einiger Heilmittel in den Harn, und über die therapeutischen Vortheile, welche daraus gezogen werden können, wobei sie verschiedene Versuche über die Wirkungen von weinsaurem Natron-Kali anstellten, um Harn alkalisch zu machen. Die Einzelheiten davon liegen ausserhalb dem Bereiche von meinem Bericht.

Eine übermässige Secretion von Harnsäure in meinem Harn während einer Krankheit im verflossenen Winter veranlasste mich zu dem Gebrauch dieses Salzes, um die Harnsäure aufgelöst zu erhalten. Aber ungeachtet der Dosis, welche ich nahm, hatte es doch nicht diese Wirkung darauf. Die Beschaffenheit des Harns blieb unverändert. Einige Tage nachher nahm ich essigsaures Kali (gewöhnliche Mixtura salina Pharm. Paup.) und in 36 Stunden wurde der Harn so alkalisch, dass phosphorsaure Kalkerde in der Blase gefällt wurde und der Harn dadurch trübe abging, was mit dem Gebrauch des Mittels aufhörte.

Laveran und Millon fanden ferner, dass schwefelsaures Natron mit dem Harn in Menge wieder wegging, dass eingenommener Schwefel keine Veränderungen auf den Harn ausübt, dass sich aber Salicin darin wiederfindet, theils verwandelt in spirylige Säure und theils in Spirylsäure.

Milch.

Figuier *) hat die interessante Bemerkung gemacht, dass schwefelsaures Natron aus Milch, wenn man eine gewisse Menge darin auflöst, gleichwie beim Blut, die Milchkügelchen ausfällt, so dass sie auf ein Filtrum genommen werden können,

*) Ann. de Ch. et de Phys. XI, 508.



während die Caseinlösung, worin sie aufgeschlämmt sind klar durchgeht.

Buttersäure aus Milch.

Lerch *) hat seine, unter Redtenbacher's Leitung angestellten Untersuchungen über die Säuren in der Butter bekannt gemacht, aus denen ich im vorigen Jahresberichte, S. 690, nach privatim gemachten Angaben die Hauptresultate mitgetheilt habe. Ich erinnere hier an das Erscheinen dieser ausführlicheren Abhandlung für diejenigen, welche eine vollständigere Kenntniss davon zu nehmen wünschen.

Stoffe von Thieren. Brüten der Eier.

Ueber die Veränderungen, welche in den Hühnereiern während des Bebrütens durch Verlust von Wasser, Absorption von Sauerstoffgas und Entwickelung von Kohlensäure entstehen, sind von Baudrimont **) und Martin H. Ange quantitative Versuche angestellt worden. Es ergiebt sich daraus, dass, gleichwie beim Athmen, mehr Sauerstoffgas aufgenommen wird, als in Gestalt von Kohlensäure wieder weggeht, und dass alle diese Veränderungen an Grösse zunehmen, je weiter das Brüten fortschreitet. Selbst in dem Ei, welches nicht bebrütet wird, finden ähnliche Veränderungen statt, aber in einem höchst geringen Grade.

Muskeln von einem Alligator. Kreatin.

Schlossberger ***) hat das Muskelfleisch von einem Alligator untersucht, welches sich im Allgemeinen wie Fleisch verhält, aber doch als ein Mittelding zwischen dem von Fischen und von Säugethieren. Kaltes Wasser, womit das Fleisch

*) Ann. der Chem. u. Pharm. XLIX, 212.

**) Comptes rend. 1843. XVII.

***) Ann. der Chem. und Pharm. XLIX, 341.

ausgezogen wurde, war wenig röthlich und röthete Lackmus sehr schwach. Es wurde verdunstet und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen, aus dem sich dann beim Erkalten kubische Krystalle von Chevreuls Kreatin absetzten, welche sich in kaltem Wasser sehr schwer auflösen. Ihre chemischen Verhältnisse entsprechen in allen Beziehungen, was Chevreul darüber angegeben hat.

Da das Kreatin von Mehreren vergebens in den Flüssigkeiten vom Ochsenfleisch gesucht worden ist, und da Chevreul dasselbe in Bouillonkuchen entdeckte, welche von einer holländischen Compagnie in Paris bereitet worden waren, so kann man wohl fragen, ob diese Compagnie ihre Bouillonkuchen nur aus Rindfleisch bereitet.

Leberthran des Rochens.

Gobley *) hat Phosphor in dem Thran vom Rochen gefunden, aber dagegen nicht in dem Thran von Gadusarten, und er schreibt dem Vorhandensein des Phosphors darin die heilsame Wirkung zu, welche dieser Thran in der Rachitis hat. Er rieb den Thran mit Salpeter zu einem Teig an, und warf diesen in kleinen Portionen nach einander in einen glühenden Tiegel. Die weissgebrannte Masse wurde mit Salzsäure übersättigt, mit Chlorbarium im geringen Ueberschuss gefällt, der schwefelsaure Baryt abfiltrirt und dann mit Ammoniak vermischt, wodurch sich nun phosphorsaure Baryterde niederschlug, leicht erkennbar hinsichtlich ihres Phosphorgehalts auf gewöhnliche Weise.

*) Journ. de Pharm. et de Ch. VI, 25.



Oel aus Seidenwürmern.

Lassaigne*) hat ein Oel beschrieben, welches mit Alkohol aus Seidenwürmern ausgezogen werden kann. Es ist grün mit einem Stich ins Braune, schwimmt auf Wasser, erstarrt nicht bei 0°, und gibt, nach der Verseifung und Zersetzung der Seife mit einer Säure, Talgsäure und Oelsäure.

Harnstein von einer Seeschildkröte.

Lassaigne**) hat einen Stein aus der Harnblase einer Seeschildkröte analysirt. Er bestand aus:

Phosphorsaurer Kalkerde	56,19
Kohlensaurer Kalkerde	3,04
Kohlensaurer Talkerde	1,10
Kieselsäure in klaren Körnern	4,76
Salzen und in Wasser Löslichem	1,91
Unlöslicher organischer Substanz	13,00
Wasser	20,00.

Belugenstein.

Wöhler***) hat einen Belugenstein analysirt, eine Krankheits-Concretion, welche sich beim Stör im caspischen Meere häufig in der Nähe der Nieren bildet, und welche die Grösse von mehreren Unzen bekommen kann. Die untersuchte bestand aus krystallinischen, farblosen, durchscheinenden Theilen. Sie bestand aus reinem, neutralem, phosphorsauren Kalk mit 5 At. Wasser $= \dot{C}a^2 \dddot{P} + 5\dot{H}$, verunreinigt durch $\frac{3}{4}$ Proc. von einem organischen Stoff. Beim Erhitzen gingen leicht 4 At. Wasser weg, aber das 5te erst im Glühen.

*) Journ. de Ch. med. X, 471.

**) Chem. Gazett. Nr. 47. p. 421.

***) Ann. d. Chem. und Pharm. LI, 437.



Geruch von Bibergeil.

Wöhler *) macht auf die vollkommene Aehnlichkeit zwischen dem Geruch von frischem Bibergeil und dem von **Runge**'s Karbolsäure (**Laurent**'s Phenylsäure) aufmerksam. Das Oel, was durch Destillation des Bibergeils mit Wasser erhalten wird, ist im Geruch und Ansehen der Karbolsäure ganz ähnlich, und wird auch, wie diese durch Chromsäure geschwärzt. **Wöhler** glaubt daher, dass die Karbolsäure, vielleicht als wirksames Heilmittel Aufmerksamkeit verdiene.

Fischbein. Balenin.

Ich führte im vorigen Jahresberichte, S. 697, nach einer privatim gemachten Mittheilung das Resultat von v. **Kerkhoff**'s Analyse des Fischbeins, des Balenins, an. Diese Untersuchungen sind nun ausführlich im Druck mitgetheilt worden **). In dem Endresultat, nach welchem das Balenin aus 2 Atomen Protein und 2 At. leimgebendem Gewebe mit 3 At. Schwefel bestehen sollte, hat v. **Kerkhoff** auf den Grund der Reactionen, welche so wohl Chlor als auch Kali hervorbringen, und aus denen es klar wird, dass Bioxyprotein ein Bestandtheil davon ist, die Veränderung gemacht, dass er 2 Atome Sauerstoff aus jedem Atom Leim auf jedes At. Protein überträgt und dass er nun die Formel $= 2(C^{40}H^{62}N^{10}H^{14}) + 2(C^{13}H^{20}N^{4}O^{3}) + 3S$ gibt. Die Anzahl der einfachen Atome ist dieselbe, aber anstatt des leimgebenden Gewebes nimmt er nun das Atom des Bioxyproteins mit einem Körper verbunden an, welcher 2 At. Sauerstoff weniger enthält, als das leimgebende Gewebe.

Farbe in den Krebsschalen.

De Grote ***) gibt an, dass wenn man Krebs-

*) Ann. d. Chem. und Pharm. XLIX, 360.

**) Scheik. Onderzoek. II, 347.

***) L'Institut, No 533. S. 90.

schalen zu einem feinen Pulver zerreibt, dassell
einige Stunden lang mit kaustischem Kali mac
rirt und dann damit kocht, eine tief orangeroth
Lösung erhalten werde. Wird die filtrirte Lösu
mit Salzsäure übersättigt und zum Sieden erhit
so scheidet sich der Farbstoff in granatroth
Flocken ab, die sich in Alkohol auflösen. Die
Methode scheint jedoch keinen Vorzug vor d
gewöhnlichen zu verdienen, nach welcher m
ihn direct mit Alkohol auszieht und wodur
man ihn in seinen beiden Farben-Modificatione
grün und roth erhalten kann.

Meteorschleim. Hofmann*) hat den Meteorschleim (Falscl
Sternschnuppen) untersucht, und er tritt in Fol
davon Mulder's Meinung (Jahresb. 1844, S. 67
bei, dass es der Schleim aus dem Eileiter v
Fröschen sei, stärker aufgequollen durch Meteo
wasser. Hofmann fand auch ein wenig Schw
fel darin.

Guano. Unger**) hat unter Magnus' Leitung bei e
ner Analyse des Guano's gefunden, dass dar
eine kleine Menge von einem Körper enthalt
ist, welcher in seinen Verhältnissen ganz m
dem Xanthin (Marcet's Xanthic oxyde) überei
stimmt. Er unterscheidet sich davon nur dur
seine Löslichkeit in Salzsäure. Man zieht ihn a
dem Guano mit Salzsäure aus, fällt die Lösu
mit kohlensaurem Kali, extrahirt den Niederschl
mit kaustischem Kali und übersättigt diese Lösu
mit Kohlensäure, wodurch das Xanthin niede
fällt, oder dies geschieht, wenn es nicht soglei

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. XLIX, 240.
**) Poggend. Ann. LXII, 158.

stattfindet, wenn man die Lösung mit einer hinreichenden Menge Salmiak vermischt und dann das freie Ammoniak davon abdunstet. Unger hat gefunden, dass es mit mehreren Säuren lösliche und krystallisirbare Verbindungen eingeht.

Von dem Guano sind eine Menge Analysen mitgetheilt worden, die alle dieselben Bestandtheile, aber in variirenden Verhältnissen darlegen *).

Asche von Thierstoffen.

Endlich so hat Enderlin **) durch Verbrennung von mehreren Thierstoffen und durch Untersuchung der Asche darzulegen gesucht, dass die alkalische Eigenschaft der Flüssigkeiten im thierischen Körper in den meisten Fällen von basischem phosphorsauren Natron herrühre, worin er das Natron als so fest gebunden hält, dass die elektronegative Tendenz vieler, eigentlich nicht saurer Bestandtheile des thierischen Körpers, z. B. Albumin, Casein u. s. w., es nicht aus der Verbindung mit dem neutralen Salze abzuscheiden vermöge Er gibt die Verbindung mit Natron in keinen anderen Fällen zu, als da wo die Asche mehr Natron enthält, als zur Bildung eines basischen Salzes mit dem phosphorsaurem Natron erforderlich ist.

---

*) Phil. Mag. XXIV, 394. 470. — Chem. Gazette Nr. 44. p. 372. — Journ. f. pract. Chem. XXXVII, 120. — Edinb. Phil. Journ. XXXIII, 813.

**) Ann. der Chem. u. Pharm. XLIX, 317. L., 53.



